

**INFRAROT- UND OPTISCHE KRYOSPEKTROSKOPIE
UNTER ULTRAHOCHVAKUUM
TIEFTEMPERATURADSORPTION IN DEN SYSTEMEN:
KOHLENMONOXID-NATRIUMCHLORID,
KOHLENMONOXID-NICKEL,
SCHWEFELDIOXID-CÄSIUMCHLORID**

Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von

Ingo Hussla

aus Nürnberg

1980

Digitized by the Internet Archive
in 2026

**INFRAROT- UND OPTISCHE KRYOSPEKTROSKOPIE
UNTER ULTRAHOCHVAKUUM
TIEFTEMPERATURADSORPTION IN DEN SYSTEMEN:
KOHLENMONOXID-NATRIUMCHLORID,
KOHLENMONOXID-NICKEL,
SCHWEFELDIOXID-CÄSIUMCHLORID**

Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von

Ingo Hussla

aus Nürnberg

Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaft-
lichen Fakultäten der Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung:

19.12.1980

Vorsitzender der Promotionskommission:	Prof. Dr. H. Wegener
Erstberichterstatter:	Prof. Dr. J. Heidberg
Zweitberichterstatter:	Prof. Dr. G. Wedler

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 1978 bis August 1980 am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. J. Heidberg ausgeführt.

Herrn Prof. Dr. J. Heidberg danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit, für seine Unterstützung bei der Ausführung der Messungen und für seinen wertvollen Rat bei der Deutung der Ergebnisse.

Herrn Prof. Dr. G. Wedler danke ich für seine Förderung und sein wohlwollendes Interesse.

Allen Kollegen und Mitarbeitern danke ich für die gute Zusammenarbeit.
Den Institutswerkstätten und der Glasbläserei unter der Leitung von Herrn Werkstattmeister E. Wallner und Herrn Glasbläsermeister A. Bergfeld danke ich für ihre Hilfe und Sorgfalt bei der Anfertigung der vielen Apparaturteile.
Frau I. Regn danke ich für die Anfertigung der Zeichnungen.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Literaturverzeichnis	7
1. <u>Einleitung und Aufgabenstellung</u>	13
1.1. Infrarot- und optische Spektroskopie an Grenzflächen	18
1.1.1. Intensitäten - Auswahlregeln	18
1.1.2. Frequenzen	24
2. <u>Kryospektroskopie unter Ultrahochvakuum</u>	32
2.1. Apparatur	32
2.2. Zelle mit Verdampfer	35
2.2.1. Ultrahochvakuum-Dichtungssystem für Fenster in Edelstahlflanschen	33
2.2.1.1. Dichtungstechnik	40
2.2.1.2. Ausheizen und Ultrahochvakuum	41
2.2.1.3. Ergebnisse	42
2.2.1.4. Darstellung des Dichtungssystems für Festver- schweißung und passend zu CF 16, CF 35, CF 63	47
2.2.2. Kompensationszelle	51
2.3. Pumpstände	54
2.3.1. Metallsysteme	54
2.3.2. Glasapparatur	58
3. <u>Tiefemperaturadsorption unter Ultrahochvakuum</u> <u>in den Systemen CO-NaCl, CO-Nickel und SO₂-CsCl</u>	64
3.1. <u>Adsorption von CO an NaCl-Adsorbentien</u>	64
3.1.1. CO-NaCl-Film auf NaCl(100)-Spaltfläche	66
3.1.1.1. Infrarotabsorption	66
3.1.1.2. Adsorptionsisothermen aus Infrarotmessungen	78

	Seite
3.1.1.3. Isostere Adsorptionswärmen	87
3.1.1.4. Mechanismus der Adsorption bei $T \geq 12 \text{ K}$	90
3.1.2. CO-NaCl(100)-Spaltfläche	103
3.1.2.1. Versuch der Messung der Infrarotabsorption durch on-line Kopplung eines Mittelwertbildners und Variation des Einfallswinkels	104
3.1.2.2. Diskussion	108
3.2. <u>Adsorption von CO an Ni-Adsorbentien</u>	111
3.2.1. Nickelpartikel in NaCl-Matrix auf NaCl(100)-Spaltfläche	112
3.2.2. Epitaktische Nickelfilme auf NaCl(100)-Spaltfläche	114
3.2.3. (111) Nickelfilme auf NaCl-Film auf NaCl(100)-Spaltfläche	121
3.2.3.1. Adsorbenstemperatur $\geq 77 \text{ K}$	121
3.2.3.2. Adsorbenstemperatur $\geq 25 \text{ K}$	125
3.2.4. Diskussion	132
3.3. <u>Adsorption von SO₂ an CsCl(Film) auf CsJ-Substrat</u>	145
3.3.1. Infrarotabsorption	147
3.3.2. Ultraviolett- und optische Absorption	156
3.3.3. Diskussion	160
4. <u>Mögliche Anwendungen der Kryospektroskopie</u>	165
4.1. Nachweis von atomar verteilten Nickelteilchen - Katalysator Zustandscharakterisierung	165
4.2. Boudouardsches Gleichgewicht $2 \text{ CO} \rightleftharpoons \text{C} + \text{CO}_2$ - heterogen katalysierte Disproportionierung	169
4.3. Kombination mit laserinduzierter Desorption - Desorption von Katalysatoroberflächen	173

	Seite
5. <u>Zusammenfassung</u>	176
6. <u>Anhang</u>	
6.1. Herstellung monokristalliner Nickelfilme auf Alkalihalogenidsubstraten	177
6.1.1. Übersicht über die Verfahren	177
6.1.2. Ausführung	182
6.1.3. Infrarotabsorption von reinen Nickelfilmen	183
6.1.4. Untersuchung der Oberflächenbeschaffenheit mit der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	186
6.2. Apparatur und Ausführung der Destillation von Schwefeldioxid unter Hochvakuum - SO ₂ -Massenspektroskopie in Metallapparatu- ren unter Ultrahochvakuum	189

Literaturverzeichnis

- 1) G. Wedler, Chemisorption, An Experimental Approach, Butterworth, London 1976.
- 2) R. L. Park, Introduction to Surface Spectroscopies in R. B. Anderson und P. T. Dawson, Experimental Methods in Catalytic Research Vol. III, Academic Press, London und New York 1976.
- 3) J. Heidberg, H. Stein, A. Nestmann, E. Hoefs und I. Hussla, Laser-Solid Interactions and Laser Processing, 1978 (Materials Research Society, Boston), AIP Conference Proceedings Nr. 50, 1978.
- 4) A. N. Terenin, Zh. Fiz. Khim. 14, 1362 (1940).
- 5) R. P. Eischens, W. A. Pliskin und S. A. Francis, J. Chem. Phys. 22, 1786 (1954).
- 6) J. Heidberg, H. Stein und I. Hussla, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 83, 1238 (1978).
- 7) H. Stein, Dissertation, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg 1978.
- 8) J. Heidberg, S. Zehme, C. F. Chen und H. Hartmann, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 75, 1009 (1971).
- 9) J. Heidberg, R. D. Singh und H. Stein, International Conference on Matrix Isolation Spectroscopy, Berlin 1977. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 82, 54 (1978).
- 10) J. Heidberg, R. D. Singh und C. F. Chen, Z. Phys. Chem. NF 110, 135 - 158 (1978).
- 11) R. van Hardeveld und A. van Montfoort, Surf. Sci. 17, 125 (1969).
- 12) H. Förster und M. Schuldt, J. Chem. Phys. 66, 5237 (1977).
- 13) L. H. Little, Infrared Spectra of Adsorbed Species, Academic Press, London-New York 1966.
- 14) M. L. Hair, Infrared Spectroscopy in Surface Chemistry, M. Dekker, New York 1967.
- 15) H. A. Pearce und N. Sheppard, Surf. Sci. 59, 205 (1976).
- 16) R. G. Greenler, R. R. Rahn und J. P. Schwartz, J. Catalysis 23, 42 (1971).
- 17) S. A. Francis und A. H. Ellison, J. Opt. Soc. Amer. 49, 131 (1959).
- 18) R. G. Greenler, J. Chem Phys. 44, 310 (1966).
- 19) J. Pritchard in Chemical Physics of Solids and their Surfaces, Vol. 7, The Chemical Society, Burlington House, London 1978.

- 20) J. Pritchard in *Moderne Verfahren der Oberflächenanalyse*, Dechema Monographien, Band 78, 231 (1975).
- 21) J. Pritchard und T. Catterick in *Experimental Methods in Catalytic Research*, R. B. Anderson und P. T. Dawson, Vol. III, 281, Academic Press London-New York 1976.
- 22) R. G. Greenler, *J. Vacuum Sci. Technol.* 12, 1410 (1975).
- 23) H. Ibach, *Electron Spectroscopy for Surface Analysis in Topics in Current Physics*, Vol. 4, Springer Verlag Berlin-Heidelberg-New York 1977.
- 24) N. Sheppard und T. T. Nguyen in *Advances in Infrared and Raman Spectroscopy*, Vol. 5, Ed. R. J. H. Clark and R. E. Hester, London 1978.
- 25) A. Ortega, F. M. Hoffmann und A. M. Bradshaw, *Verhandl. DPG (VI)* 15, 698 (1980) und A. Ortega, A. Garbout, F. M. Hoffmann, W. Stenzel, R. Unwin, K. Horn und A. M. Bradshaw, *Proc. of IV. Int. Conf. on Solid Surf. and III. Eur. Conf. on Surf. Sci.*, Cannes, France 1980.
- 26) G. E. Ewing und G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.* 35, 925 (1961).
A. G. Maki, *J. Chem. Phys.* 35, 931 (1961).
- 27) I. Hussla, Diplomarbeit, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, 1978.
- 28) J. Heidberg, I. Hussla, E. Hoefs, H. Stein und A. Nestmann, *Rev.Sci. Instrm.* 49 (11), 1571 (1978).
- 29) Fa. Demetron, Gesellschaft f. Elektronik Werkstoffe mbH., D-6405 Hanau, Information Nr. 31 (1973) und Information Nr. 5.
- 30) K. H. Stammberger, Diplomarbeit, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, 1978.
- 31) A. Mörtel, Dissertation, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, 1980.
- 32) L. D. Chernatony, *Proc. 7th Intern. Vac. Congr. & 3rd Intern. Conf. Solid Surf.* (Vienna 1977), Vol. I, 255 (1977).
- 33) M. F. Zabielski und P. R. Bläsuk, *Comm. J. Vac. Sci. Technol.* 13, 644 (1976).
- 34) A. Friedenberg und Y. Shapira, *Surf. Sci.* 87, 581 (1979).
- 35) R. Gevirmann, Y. Kozirovsky und M. Folman, *Trans. Faraday Soc.* 65, 2206 (1969).
- 36) R. van Hardeveld und A. van Montfoort, *Surf. Sci.* 4, 396 (1966).

- 37) P. E. Wierenga, G. J. Mollenhorst und A. T. B. Wikkevink, Rev. Sci. Instrum. 49, 408 (1978) und Privatmitteilung (1979).
- 38) Fa. Karl Korth, Kristalloptik OHG, Kiel, am Jägersteig 17.
- 39) Dankenswerterweise ausgeführt von H. Zitzmann, Arbeitskreis Prof. Dr. P. Wißmann, Institut f. Physikalische und Theoretische Chemie, Erlangen.
- 40) J. L. Hollenberg und David A. Dows, J. Chem. Phys. 34, 1061 (1961).
- 41) D. A. Seanor und C. H. Amberg, J. Chem. Phys. 42, 2967 (1965).
- 42) J. C. Decius und R. M. Hexter, Molecular Vibrations in Crystals, 190, McGraw-Hill Inc., New York 1977.
- 43) H. Günzler und H. Böck, IR Spektroskopie, S. 268, Verlag Chemie, Weinheim 1975.
- 44) I. Hussla, H. Stein und J. Heidberg, Perkin-Elmer Colloquium "Rechnergestützte Spektroskopie", Überlingen 1979.
- 45) H. Lassen, L. Brück, Ann. Phys., Lpz. 25, 65 (1935).
- 46) H. Götttsche, Z. Naturforschg. 11a, 55 - 68 (1956).
- 47) O. G. Engel, J. Res. Nat. Bur. Stand. 50, 249 (1953).
- 48) F. Consandey, Y. Komem und C. L. Bauer, Thin Solid Films 59, 165 (1979).
- 49) B. Egert, W. Kirstein, J. Kessler und F. Thieme, Thin Solid Films 50, L7 (1978).
- 50) K. Christmann und G. Ertl, Thin Solid Films 28, 3 (1975).
- 51) E. Bauer und H. Poppa, Thin Solids Films 12, 167 (1972).
- 52) F. A. Koch und R. W. Vook, Thin Solid Films 14, 231 (1972).
- 53) R. W. Pohl, Optik und Atomphysik, S. 130 f, Springer Verlag, Berlin 1976.
- 54) S. Andersson, Solid State Commun. 21, 75 (1977).
- 55) R. Gomer et al., J. Chem. Phys. 26, 1147 (1957). R. Gomer et al., ebenda 35, 1421 (1961). R. Gomer, Disc. Faraday Soc. 28, 23 (1959).
- 56) I. C. Bertolini, G. Dalmai-Imelik und J. Rousseau, Surface Sci. 68, 147 (1977).
- 57) S. Andersson, Solid State Commun. 24, 183 (1977).
- 58) J. C. Campuzano und R. G. Greenler, Surface Sci. 83, 301 (1977).
- 59) A. Neuhaus und W. Noll, Naturwiss. 32, 76 (1944).
- 60) H. L. Pickering und H. C. Eckstrom, J. Phys. Chem. 63, 512 (1959).
- 61) R. A. Gardner und R. H. Petrucci, J. Amer. Chem Soc. 82, 5051 (1960).
- 62) C. W. Garland, R. C. Lord und P. F. Triano, J. Phys. Chem. 69, 1195 (1965).

- 63) F. S. Baker, A. M. Bradshaw, J. Pritchard und K. W. Sykes, *Surf. Sci.* 12, 426 (1968).
- 64) J. N. Bradley und A. S. French, *Proc. R. Soc.* A313, 169 (1970).
- 65) A. M. Bradshaw und J. Pritchard, *Surf. Sci.* 17, 372 (1969).
- 66) A. M. Bradshaw und J. Pritchard, *Proc. R. Soc.* A316, 169 (1970).
- 67) H. C. Eckstrom, G. G. Possley, S. E. Hannum und W. H. Smith, *J. Chem. Phys.* 52, 5435 (1970).
- 68) D. O. Hayward (1963) und J. C. McManus (1966), zitiert nach D.O. Howard in *Chemisorption and Reactions on Metallic Films*, Vol. I (J. R. Anderson, ed.), S. 225, Academic Press, London 1971.
- 69) R. Queau und R. Poilbanc, *J. Catal.* 27, 200 (1972).
- 70) E. F. McCoy und R. St. C. Smart, *Surf. Sci.* 39, 109 (1973).
- 71) A. M. Bradshaw und O. Vierle, *Ber. Buns. Gesell.* 74 (7), 630 (1970).
- 72) J. Heidberg und I. Hussla, *Proc. Int. Top. Conf. Vibrations at Surfaces*, Namur, Belgium 1980.
- 73) R. P. Eischens, W. A. Pliskin und S. A. Francis, *J. Chem. Phys.* 22, 1786 (1954).
- 74) R. P. Eischens und S. A. Francis und W. A. Pliskin, *J. Phys. Chem.* 60, 194 (1956).
- 75) R. P. Eischens, *Z. Elektrochem.* 60, 782 (1956).
- 76) E. C. O'Neill und D. J. C. Yates, *J. Phys. Chem.* 65, 901 (1961).
- 77) J. S. Cho und J. H. Schulman, *Surf. Sci.* 2, 245 (1964).
- 78) H. Hobert, *Z. Chem.* 6, 73 (1966).
- 79) H. Hobert und J. Thieme, *Z. Chem.* 10, 346 (1968).
- 80) L. G. Ferreira und E. C. Leisegang, *J. S. Afr. Chem. Inst.* 23, 136 (1970).
- 81) R. van Hardeveld und F. Hartog, *Adv. Catal.*, 22 75 (1972).
- 82) G. Marx, H. Hobert, V. Hopfe, B. Knappe, W. Vogelsberger, P. Mackrodt und K. Meyer, *Z. Chem.* 12, 444 (1972).
- 83) J. A. Dalmon, M. Primet, G. A. Martin und B. Imelik, *Surf. Sci.* 50, 95 (1975).
- 84) Y. Soma-Noto und W. M. H. Sachtler, *J. Catal.* 34, 162 (1974).
- 85) M. Primet und N. Sheppard, *J. Catal.* 41, 258 (1976).
- 86) M. J. Heal, E. C. Leisegang und R. G. Torrington, *J. Catal.* 42, 10 (1976).
- 87) W. L. van Dijk, J. A. Groenewegen und V. Ponc, *J. Catal.* 45, 277 (1976).
- 88) M. Primet, J. A. Dalmon und G. A. Martin, *J. Catal.* 46, 25 (1977).
- 89) G. A. Martin, M. Primet und J. A. Dalmon, *J. Catal.*, to be published.

- 90) C. W. Garland, J. Phys. Chem., 63, 14236 (1959).
- 91) J.T. Yates and C. W. Garland, J. Phys. Chem. 65, 617 (1961).
- 92) G. Blyholder und M. C. Allen, J. Am. Chem. Soc. 91, 3158 (1969).
- 93) G. Blyholder und M. Tanaka, J. Colloid Interface Sci. 37, 753 (1971).
- 94) G. Blyholder und R. W. Sheets, J. Catal. 27, 301 (1972).
- 95) H. Kaarmann, H. Hoinkes und H. Wilsch,
J. Chem. Phys., 66, 4572 (1977).
- 96) R. E. Honig und H. O. Hook, RCA Review 21, 360 (1960).
- 97) N.V. Richardson und A. M. Bradshaw, Surf. Sci. 88, 255 (1979).
- 98) G. Wedler, Adsorption, Verlag Chemie 1970, S. 89.
- 99) H. P. Leftin, J. Phys. Chem. 64, 1714 (1960).
- 100) P. R. Norton, R. L. Tapping und J. W. Goodale, Surf. Sci. 72, 33 (1978).
- 101) J. D. Fedyk, P. Mahaffy und M. J. Dignam, Surf. Sci. 89, 404 (1979).
- 102) W. Erley und H. Wagner, Surface Sci. 74, 333 (1978).
- 103) E. C. O' Neill und D. J. C. Yates, J. Phys. Chem. 65, 901 (1961).
- 104) G. Wedler, H. Papp und G. Schroll, Surface Sci. 44, 463 (1974).
- 105) H. Hartmann, E. Eisenbraun und J. Heidberg, Z. Naturforsch. 23 a, 1689 (1968).
- 106) M. Moskovits and G.A. Ozin, Cryochemistry, John Wiley and Sons
New York 1976.
- 107) D. M. Mann und H. P. Broida, J. Chem. Phys. 55, 84 (1971).
- 108) Y. Takasu und A. M. Bradshaw in Chemical Physics of Solids and their
Surfaces, Vol. 7, The Chemical Society, Burlington House, London 1978.
- 109) J. Heidberg und I. Hussla, unveröffentlicht.
- 110) J. Heidberg und I. Hussla, post deadline Vortrag, IV. Int. Conf. on
Solid Surfaces und III. Eur. Conf. on Surf. Sci., Cannes, France 1980.
- 111) Z. Szilágyi, Diplomarbeit im Gange.
- 112) J. Heidberg, H. Stein und E. Riehl, Proc. Int. Top. Conf., Vibrations
at Surfaces, Namur (Belgien), 1980.
- 113) M. Scheffler, Surf. Sci. 81, 562 (1979).
- 114) F. Durau und V. Schratz, Zeitschrift f. Phys. Chemie 159, 115 (1932).
- 115) M. A. K. Phillips und R. C. Seymour, Chem. Phys. Lett. 6, 553 (1970).
- 116) T. Ron und M. Folman, J. Phys. Chem. 75, 2602 (1971).
- 117) J. Heidberg und E. Hoefs, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 80, 1233 (1976).
- 118) O. Grubner, P. Jiru, M. Ralek, Molekularsiebe VEB, Deutscher Verlag
der Wiss., Berlin 1968.
- 119) R. D. Shelton, A. H. Nielsen und W. H. Fletcher, J. Chem. Phys. 21,
2178 (1953).

- 120) S. R. Polo und M. K. Wilson, J. Chem. Phys. 22, 900 (1954).
- 121) G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure II, S. 285, Van Nostrand Reinhold Co. New York 1945.
- 122) A. Anderson und R. Savoie, Can. J. Chem. 43, 2271 (1965), H. Gerding und J. W. Ypenburg, Rec. Trav. 86, 458 (1967).
- 123) R. N. Wiener und E. R. Nixon, J. Chem. Phys. 25, 175 (1956), A. Anderson und S. H. Walmsley, Mol. Phys. 20, 391 (1966), P. A. Giguère und M. Falk, Can. J. Chem. 34, 1833 (1956), A. Barbe, A. Delahaigue et P. Jouve, Spectrochim. Acta, 27A, 1439 (1971).
- 124) M. Dubs und Hs. H. Günthard, Anwendungsschrift Spectra Physics, Darmstadt 1980.
- 125) M. Allavena, R. Rysnik, D. White, V. Calder und D. E. Mann, J. Chem. Phys. 50, 3399 (1969).
- 126) J. Heidberg, I. Hussla, E. Hoefs, R. D. Singh und H. Stein, Verhandl. DPG (VI) 15, 698 (1980).
- 127) M. Blackman und J. H. Khan, Proc. Phys. Soc. (London) 77, 471 (1961).
- 128) G. Wagner und L. Lippert, Z. Phys. Chem. B 31, 273 (1936).
- 129) Dankenswerterweise ausgeführt von Herrn Puppel, Institut für Werkstoffwissenschaften I, Erlangen.
- 130) J. Heidberg und E. Hoefs, unveröffentlicht.
- 131) W. L. Jorgensen und L. Salem, Orbitale organischer Moleküle, Verlag Chemie, Weinheim 1974.
- 132) G. Wagner und L. Lippert, Z. phys. Chem. B 31, 273 (1936). C.D. West, Z. Kryst. 88, 94 (1934).
- 133) Dankenswerterweise ausgeführt von Dr. P. Otto, Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Erlangen.

1. Einleitung und Aufgabenstellung

Elementarprozesse der heterogenen Katalyse sind Adsorption, Oberflächenreaktion und Desorption. Ein Ziel der aktuellen Forschungsbemühen ist es, derartige Prozesse unter den wohldefinierten Bedingungen des Ultrahochvakuums (UHV) bei solchen Oberflächenbelegungen, Reaktionsgeschwindigkeiten und Temperaturen zu führen, die von technischer Relevanz sind. Untersucht werden Adsorbentien in Form von Einkristallen, Folien oder Filmen, die mit Gasen belegt werden. Es werden Untersuchungsmethoden gewählt, die einerseits nur unter UHV funktionieren, wie z.B. die Oberflächen-Elektronenstoßmethoden LEED ^{+) , AES ^{+) und ESCA ^{+) , andererseits aufgrund von Fensterproblemen nur schwierig unter UHV auszuführen sind. Die verschiedenen Untersuchungsmethoden liefern im allgemeinen für ein betrachtetes System einander stützende Resultate ^{1) . Aus einem vereinfachten Schema, dem sogenannten Propst-Diagramm, dargestellt in Abb. 1, können die am häufigsten herangezogenen physikalischen Wechselwirkungen mit der Probe, auf denen die zur Erforschung von Adsorbaten entwickelten Methoden beru-}}}}

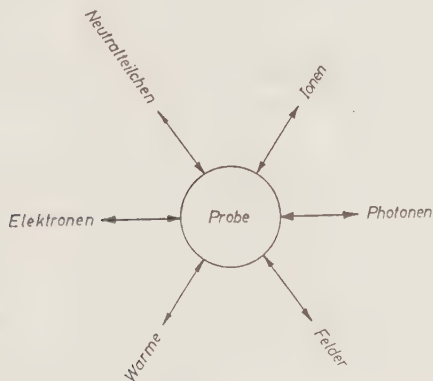


Abb. 1: Das Propst Diagramm ²⁾

+) Akronyme für Low Energy Electron Diffraction, Auger Electron Spectroscopy, Electron Spectroscopy For Chemical Analysis.

hen, entnommen werden ²⁾. Es bedeuten die auf die Probe hinzielenden Pfeile die angelegten Wirkungen, die wegführenden Pfeile hingegen die die Information tragenden sekundären Größen. Jede nun mögliche Kombination der Hin- und Rückpfeile stellt eine potentielle analytische Oberflächenuntersuchungsmethode dar, die wie heutzutage üblich, mit einem Akronym benannt wird. Darüber hinaus existieren weitere Methoden. Auch führen verschiedene Meßgrößen und unterschiedliche Eigenschaften der wirkenden physikalischen Größe einer Kombination zu verschiedenen Methoden. Das Diagramm sei an einem aktuellen Beispiel erläutert, und zwar die im Arbeitskreis von Prof. Heidberg jüngst entwickelte Methode der Aufnahme von Desorptionsspektren nach resonanter Einstrahlung von IR-Laserpulsen mit Streckschwingungsfrequenz der adsorbierten Teilchen. Hier wirken Photonen bzw. monochromatische elektromagnetische Felder auf das Adsorbat, die desorbierenden Teilchen werden als Massenfragment zeitaufgelöst massenspektroskopiert (DIMIR ⁺).

In der vorliegenden Arbeit werden Tieftemperaturadsorptionsexperimente unter Ultrahochvakuum beschrieben, die mit folgenden Zielen und Blickrichtungen ausgeführt werden:

1. Studium der Wechselwirkung von Gas und Festkörperoberfläche bei niederenergetischen Verhältnissen, wobei entweder die Festkörperoberfläche oder das Gas oder beide tiefe Temperaturen besitzen.
2. Erforschung der Tieftemperatureigenschaften der bei höheren Temperaturen hergestellten Adsorptionsphasen.
3. Nachweis von metastabilen - und Übergangsphasen und die Erforschung von Tieftemperaturadsorptionsmechanismen, was zu Informationen über Haftwahrscheinlichkeit, Oberflächenbeweglichkeit und Barrieren in der Adsorptionsphasenbildung führt.
4. Selektive Anregung spezieller Moden adsorbierter Spezies zu höheren Schwingungszuständen, gefolgt von Relaxationen, die im allgemeinen bei tiefen Temperaturen langsamer verlaufen, ermöglicht die Speicherung von Schwingungsenergie für Folgeprozesse, wie Desorption (Laserinduzierte Desorption) oder Phasenumwandlungen adsorbierter Spezies.

⁺) Akronym für Desorption Induced by Monochromatic Infrared Radiation

Es wurden hauptsächlich die unter 1 - 3 genannten Erscheinungen mit Hilfe der Infrarot- und optischen Kryospektroskopie unter Ultrahochvakuum erforscht.

In der Transmissionstechnik wird die adsorbatspezifische Absorption von IR-Photonen vermessen. Dabei kann aus den Gruppenfrequenzen und durch die bezüglich des Gaszustandes aufgrund der Adsorption auftretenden Frequenzverschiebungen eine Analyse des Adsorbats ausgeführt und auf die Kräfte und Geometrie der Admoleküle geschlossen werden. Die mit steigender Belegung auftretenden Frequenzverschiebungen lassen multilaterale Wechselwirkungen erkennen. Im folgenden Kapitel werden die speziell zur Untersuchung von Adsorbaten heranzuziehenden IR-Aufnahmetechniken diskutiert und die Auswahlregeln der Oberflächenspektroskopie erklärt.

Eines der ersten bekannten IR-Absorptionsspektren von Gas-Festkörperwechselwirkungen ist in Abb. 2 dargestellt. Man erkennt die verschiedenen Bandenlagen der Absorptionsmaxima von an verschiedenen Adsorbentien adsorbiertem Ammoniak ⁴⁾.

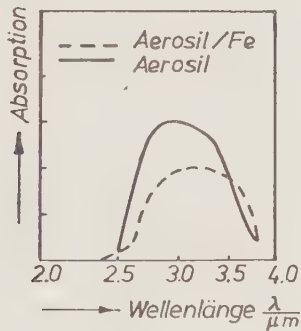


Abb. 2: IR-Absorptionsspektrum von adsorbiertem NH₃ nach Terenin, 1940 ⁴⁾

15 Jahre später legten Eischens und Mitarbeiter IR-Spektren von Adsorbaten vor, die bereits unter Hochvakuumbedingungen an hochdispersen Trägern in der Transmissionstechnik ausgeführt worden waren ⁵⁾. Die mit der Anfer-

tigung von IR-Spektren unter Ultrahochvakuumbedingungen verbundenen apparativen Probleme blieben lange ungelöst. Zum einen, weil ein oder mehrere Ausheizzyklen der Gesamtapparatur und besonders der Zelle und der Infrarotfenster nötig sind, zum anderen mußten diese Zellen den Photometern angepaßt sein. Pritchard und Mitarbeiter legten 1970 die ersten IR-Spektren von Einkristallen, ausgeführt im Ultrahochvakuum¹⁹⁾, vor. Hier wurde die Methode der Reflexions-Absorptionsspektroskopie (RAIR)⁺) angewandt, d. h. es wird von der geschwächten Reflexion auf die Absorption geschlossen. Die Aufnahme von IR-Kryospektren, bei Probenhaltertemperaturen von 4 K unter Ultrahochvakuum, gelang mit UHV-Helium-Kryostaten erstmals im Arbeitskreis Heidberg^{6,7,27)}.

In dieser Arbeit wird über Fortschritte der Kryospektroskopie unter UHV durch die Entwicklung eines Fensterdichtungssystems, das Spektroskopie in einem breiten Wellenlängenbereich von 220 nm bis 50 µm erlaubt, berichtet. Vorversuche dazu, wie sie in der Diplomarbeit ausgeführt wurden, konnten mit Erfolg auf eine UHV-Infrarotzelle übertragen werden. Weiterhin wurde durch Anwendung größerer Infrarotfenster, Kompensationsmethoden und on-line Kopplung eines Mittelwertrechners der Infrarotnachweis optimiert.

Zur Untersuchung der Tieftemperaturadsorption an Filmen auf Alkalihalogenidträgern wurde ein Verdampfer konstruiert, mit dem auch bei Temperaturen des flüssigen Heliums erstmals Metallfilme und gleichzeitig Alkalihalogenidfilme unter UHV aufgedampft, mit Adsorptiv belegt und spektroskopiert werden können.

Über die Tieftemperaturadsorption von CO an NaCl (Film) und NaCl (100) Spaltfläche wird im ersten Teil der Arbeit berichtet. An diesem Physisorptionssystem sollen die in der Diplomarbeit erzielten Ergebnisse der Bestimmung der isosteren Adsorptionswärme von CO an NaCl (Film) verifiziert und das Phänomen des Tieftemperaturadsorptionsmechanismus von CO bei Temperaturen des flüssigen Heliums weiter erforscht werden. In diesem Temperaturbereich können Aussagen über Oberflächenmobilität von adsorbiertem Kohlenmonoxid gewonnen werden.

⁺) RAIR = Reflection Absorption Infrared Spectroscopy

Im Adsorptionssystem CO-Nickel soll die Wirkung verschiedener Bedingungen der Filmherstellung auf die Frequenzlage des adsorbierten Kohlenmonoxids erforscht werden. Es wurden durch geeignete Wahl der Herstellungsbedingungen monokristalline Filme der kristallographischen Orientierung (111) und (100) als Adsorbentien angewendet.

In diesem System wurden erstmals Infrarotspektren bei (25 ± 5) K Proben-temperatur aufgenommen, und es kann über einen ähnlichen Adsorptionsmechanismus wie bei der Tieftemperaturadsorption von CO-NaCl ⁶⁾ berichtet werden.

Die Möglichkeiten des breitbandigen Fenstersystems wurden bei der Erforschung des Adsorptionssystems SO_2 -CsCl genützt. Es wurden Spektren im Wellenlängenbereich 220 nm bis 50 μm aufgenommen. Ziel war die Analyse sämtlicher äußeren und inneren Schwingungen des Adsorptionssystems SO_2 -CsCl neben dem Nachweis von möglichen Ladungsverschiebungen.

Abschließend wird die Möglichkeit des Einsatzes der Kryospektroskopie zur Produktanalyse in der heterogenen Katalyse diskutiert und am Beispiel der Disproportionierung von CO an fein verteiltem Nickel, Spektren von adsorbiertem CO_2 an NaCl gezeigt. Über Versuche, Ni atomar verteilt auf NaCl als solches in einem UV-Absorptionsspektrum nachzuweisen, wird berichtet.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein UHV-Glaspumpstand gebaut, der zur Vorbereitung der Adsorbentien (Vorfilmabdampfung, Reduktion mit H_2) bereits genutzt werden konnte und im besonderen für IR-Emissionsmessungen adsorbierter Spezies bereitsteht.

1.1. Infrarot- und optische Spektroskopie an Grenzflächen

1.1.1. Intensitäten - Auswahlregeln

Über die Änderung der Extinktionskoeffizienten durch Adsorption ist wenig bekannt. Im Fall der CO Adsorption an Pt wurde der Extinktionskoeffizient zu $2 \times 10^{-18} \text{ Molekül}^{-1} \text{ cm}^2$ bestimmt ^{13,14)}.

Zur Bestimmung von thermodynamischen Größen, wie der isosteren Adsorptionswärme aus Infrarotmessungen, ist jedoch die Kenntnis der absoluten Größe des Extinktionskoeffizienten nicht nötig, da bei gleichen Absorptionen auf gleiche Belegungen (Isostere) geschlossen werden kann. Die Anzahl adsorbierter Teilchen auf Metalloberflächen ist für eine Monolage in der Größenordnung $10^{15} \text{ Stück/cm}^2$.

Die zu erwartende Absorption für eine Monoschicht kann demnach mit ca. 0,2 % abgeschätzt werden. Die Registrierung solch kleiner Signale ist mit einem hohen experimentellen Aufwand verknüpft. Es wird versucht, das Signal-Rausch-Verhältnis (S/N) durch Modulationsmethoden und eine entsprechende Verstärkertechnik (Lock-in) zu verbessern. Es kann entweder die IR-Wellenlänge moduliert werden, was der Aufnahme eines Ableitungsspektrum $\partial I / \partial \nu$ entspricht, wobei Absorptionsmaxima als Wendepunkt erscheinen. Eine andere Möglichkeit zur Verbesserung von S/N bietet die Mittelwertbildung der Spektren.

Nach Pearce und Sheppard ¹⁵⁾ ist der Infrarot-Nachweis von an Metallen adsorbierten Molekülen durch die mögliche Gültigkeit von zusätzlichen Oberflächenauswahlregeln weiter eingeschränkt. Die Abb. 3 soll der Erklärung dienen.

Die punktförmige Ladung über dem Metall induziert, wie in Abb. 3a dargestellt, im Metall durch Änderung der e^- Konzentration eine virtuelle Ladungskonzentration. Die Schraffur soll das Metallinnere abgrenzen. Ein schwingender Dipol erzeugt also einen entgegengesetzten, virtuellen Oszillator. Jedoch kann es nur bei senkrecht zur Oberfläche schwingenden Dipolen zu einer Verstärkung der Koppelung der Oszillatoren aufgrund einer Gleichsinnigkeit der Dipolrichtung kommen. Nur diejenigen Oszillatoren, die aufgrund der Adsorptionsgeometrie verstärkende Kopplung mit den virtuellen Oszillatoren besitzen, sind nach Pearce und Sheppard IR-aktiv. Dies wird in Abb. 4 am Beispiel von an Rhodium adsorbiertem Äthylen demonstriert.

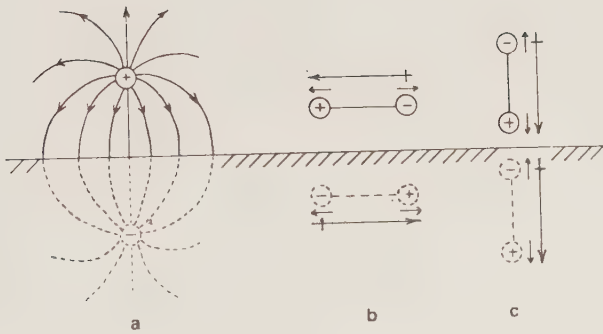


Abb. 3: Induktion virtueller Ladungen in Metallen ¹⁵⁾

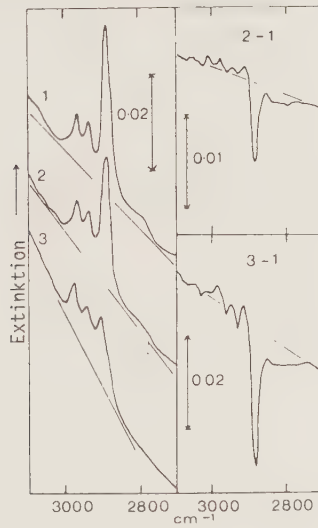


Abb. 4: IR-Absorption von an Rhodium adsorbiertem Äthylen ¹⁵⁾

Spektrum 1 der Abb. 4 wurde nach Äthylenzugabe auf Rhodiumadsorbens auf Silica-Trägern aufgenommen. Nach Abpumpen des Äthylens und nach wachsenden Zugaben von Kohlenmonoxid wurden die Spektren 2 und 3 erhalten. Durch C_2H_4 -Verdrängung infolge CO-Zugabe sinkt die IR-Absorption im Streckschwingungsbereich der CH-Schwingungen. Die Differenzspektren 2 - 1 und 3 - 1 lassen den Verdrängungsvorgang deutlicher werden. Spektrum 3 - 1 stellt ein Inverses zu Spektrum 1 dar. Diese Aufnahmetechnik soll den Nachweis erbringen, daß nur die Banden bei 2887 cm^{-1} (stark) und 2800 cm^{-1} (schwach) den CH-Valenzschwingungen von adsorbiertem C_2H_4 zugehörig sind. Das einfache Spektrum kann bei Annahme einer di- σ -Adsorptionsgeometrie mit C_{2v} Symmetrie durch die Gültigkeit der Oberflächenauswahlregeln erklärt werden. In Abb. 5 sind die CH-Valenzschwingungen des in C_{2v} Symmetrie an Oberflächenmetallatomen (M) adsorbierten C_2H_4 dargestellt.

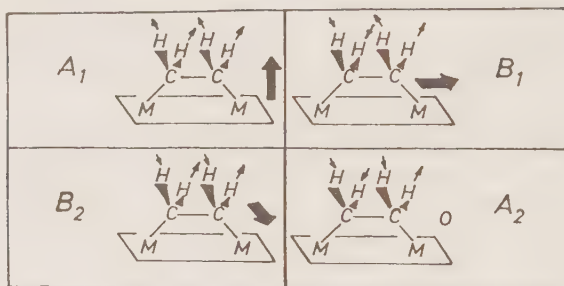


Abb. 5: Symmetrie der CH-Valenzschwingungen von adsorbiertem Äthylen und Vektoren resultierender Dipolmomentsänderungen ¹⁵⁾

M = Oberflächenmetallatom

Die Schwingungen der Symmetrie A_2 sind IR inaktiv. Nur A_1 Schwingungen besitzen während des Schwingungsvorgangs eine Dipolmomentsänderung senkrecht zur Oberfläche, während B_1 und B_2 Schwingungen eine Dipolmomentsänderung parallel zur Oberfläche aufweisen. Die Schwingung A_1 ist der starken Absorption bei 2887 cm^{-1} zugeordnet. Die schwache Absorption bei 2800 cm^{-1} kann hingegen Obertönen von CH_2 - oder CH_3 -Deformationsschwingungen zugeordnet werden, die durch Fermiresonanz mit einer CH-Fundamentalschwingung intensitätsverstärkt sind. Ohne Gültigkeit der Oberflächenauswahlregel würde die ν_{CH_2} (ass.) der Symmetrie B_2 bei einer Frequenz von ca. 2900 cm^{-1}

zu beobachten sein. Die jedoch IR aktive A_1 Schwingung ist bei Annahme einer π -gebundenen Äthylenspezies inaktiv.

Mit Hilfe der geschilderten Oberflächenauswahlregeln können tatsächlich eine Vielzahl von Spektren adsorbierter Spezies diskutiert werden. Die gewählte Methode der Aufnahme von IR-Spektren steht damit in direktem Zusammenhang. Die hier benützte Methode der Aufnahme von Transmissionsspektren setzt IR durchlässige Trägermaterialien voraus. Hier werden Alkalihalogenide verwendet. Beim Aufdampfen von Metallfilmen auf die Träger sind die Filmdicken begrenzt, wie in Kapitel 6.1.3. gezeigt wird, wohingegen Filme von Alkalihalogeniden in beliebiger Dicke aufgedampft werden können. In der Transmissionstechnik entstehen IR-Strahlungsverluste durch Reflexion an den Adsorbentien. Verstärkte Absorption durch Auftreten von innerer Reflexion kann nicht ausgeschlossen werden, wenn gewisse Filmrauigkeiten gegeben sein sollten. Werden Alkalihalogenideinkristalle spektroskopiert, so können bei 0° Einfallswinkel (senkrechter Einfall bezüglich der Oberfläche) keine Dipole adsorbierter Spezies mit senkrechter Adsorptionsgeometrie angeregt werden, da die Z-Komponente des IR-Strahls gerade 0 ist (siehe Abb. 6a). An Metallen (hoher Schichtdicke) bildet sich bei senkrechtem Einfall zwischen einfallendem und reflektiertem Strahl eine Phasenverschiebung von π und ein Knoten an der Oberfläche in dem stehenden Wellenfeld aus (siehe Abb. 6a).

Bei größerem Einfallswinkel θ ergeben sich die in Abb. 6c dargestellten Verhältnisse. Es sind die einfallenden und reflektierten Vektoren E_s und E_p der senkrecht (s) und parallel (p) zur Einfallsebene xy polarisierten Strahlung eingezeichnet. Die s Komponente wird bei allen Einfallswinkeln in Phase reflektiert (Voraussetzung: Reflektivität ≈ 1). Der an der Metalloberfläche wirksam werdende elektrische Vektor ist gleich Null und kann folglich nicht mit adsorbierten Dipolen Wechselwirkung eingehen (siehe Abb. 7).

Die p Komponente dagegen erleidet eine Phasenverschiebung, die stark mit dem Einfallswinkel θ variiert. Wie aus Abb. 7 hervorgeht, kann ein verstärkter resultierender Vektor $E_{p\perp}$ ($\perp$: senkrecht zur Oberfläche) erhalten werden, wenn der Einfallswinkel zu fast streifendem Einfall wächst, während die tangential Komponente $E_{p\parallel}$ ($\parallel$: parallel zur Metalloberfläche) gering ist. $E_{p\perp}$ und $E_{p\parallel}$ stellen die große und kleine Achse einer stehen-

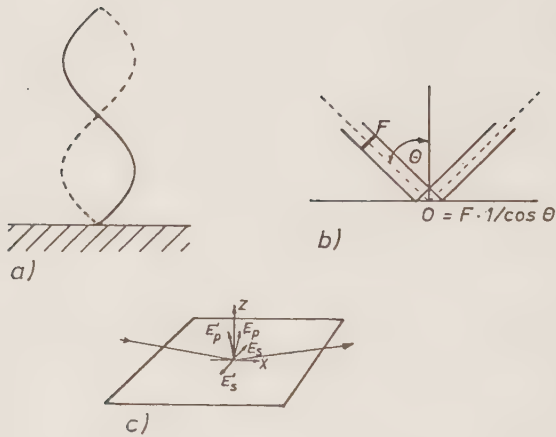


Abb. 6: a) Einfallender und reflektierter Strahl auf Metalloberflächen $\theta = 0^\circ$
 b) Vergrößerung der erfaßten Oberfläche durch schrägen Einfall
 c) Einfallender und reflektierter Strahl auf Metalloberflächen bei schrägem Einfall

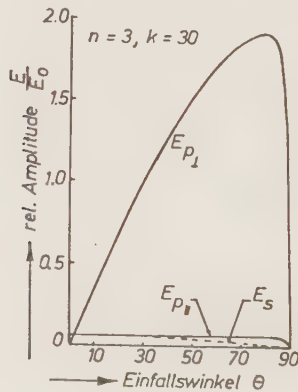


Abb. 7: Winkelabhängigkeit der Feldkomponenten an reinen Metalloberflächen relativ zur Einfallsamplitude E_0

den elliptischen Welle dar. E_p kann optimal mit adsorbierten Spezies wechselwirken, die bei Schwingungen Dipolmomentsänderungen senkrecht zur Oberfläche besitzen. Diese Methode, bei der von der geschwächten Reflexion auf die Absorption durch Admoleküle geschlossen wird, heißt Reflexions-Absorptions IR Spektroskopie (RAIR) und wurde von Greenler begründet¹⁶⁾. Das Phänomen selbst, die starke Einfallswinkelabhängigkeit von E_p , wurde von Francis und Ellison erstmals beschrieben¹⁷⁾. Greenler legte auch quantitative Berechnungen über Absolutintensitäten und die je stoffspezifisch günstigsten Einfallswinkel θ vor¹⁸⁾. Pritchard und Mitarbeiter erhielten mit RAIR für an Cu (100) Einkristallen adsorbierten CO Absorptionen von $\approx 3 \%$ für eine Monoschicht.

Mit RAIR sind demnach Schwingungen anregbar, die Komponenten von Dipolmomentsänderungen senkrecht zur Oberfläche besitzen und den Oberflächenauswahlregeln nach IR aktiv sind.

Werden Admoleküle an polykristallinen Metallfilmen spektroskopiert, so sollte man mittels Transmissions- und Reflexionsspektroskopie identische Spektren erhalten. Diesbezügliche Untersuchungen wären von Interesse.

Der Vorteil von RAIR, durch den streifenden Einfall eine mit $1/\cos \theta$ wachsende größere Oberfläche zu erfassen (Abb. 6b), kann jedoch meist nicht genutzt werden, da die zu untersuchenden Einkristalloberflächen so klein sind, daß der einfallende Strahl stark fokussiert werden muß, um den z. B. für Kupfer nötigen Einfallswinkel von 88° , ohne Verluste der einfallenden Strahlung I_0 , zu realisieren.

Die Anwendung von Mehrfachreflexion ist zwar möglich, jedoch meist auf Metallfolien beschränkt. Zudem wird nach Greenler²²⁾ der erhoffte Effekt einer größeren Absorption durch Strahlungsverluste kompensiert. Es ergibt sich je nach System eine optimale Anzahl von Reflexionen. Meist wird im Einfachreflexionsverfahren gearbeitet.

Ähnliche Oberflächenauswahlregeln gelten für die Elektronenenergieverlust-Schwingungsspektroskopie (EELS). Mit einer LEED gleichen Anlage werden die durch Schwingungsanregung von Adsorbaten eingetretenen Elektronenenergieverluste auf der niederenergetischen Seite des inelastischen Peaks im meV Bereich hochaufgelöst spektroskopiert²³⁾. Diese Methode ergänzt die Absorptionsspektroskopie durch ihre hohe Empfindlichkeit, steht aber trotz Hochauflösung (HREELS) wegen zu geringer Auflösung (60 cm^{-1}) gegenüber der hohen Auflösung eines Gitterspektralphotometers ($0,33 \text{ cm}^{-1}$) weit zurück.

Besonders die niederfrequenten Adsorbatschwingungen, wobei die Admoleküle gegen den Festkörper schwingen (600 cm^{-1} abwärts), sind mit EELS beobachtbar. Nicht spektroskopierbar dagegen sind Dielektrika, die sich im Elektronenstrahl elektrostatisch aufladen.

1.1.2. Frequenzen

Werden infrarotaktive Moleküle an Grenzflächen adsorbiert, so erscheinen die Absorptionsmaxima der inneren Schwingungen bezüglich des Gaszustandes bei anderen Frequenzen. Die durch die Adsorptionskräfte induzierten Änderungen der Bindungsabstände und -winkel, sowie der direkte Feldeffekt des Oberflächenpotentials auf die molekulare Kraftkonstante ergeben eine Verschiebung entweder nach höheren oder tieferen Wellenzahlen^{8,9,10}).

Es ist möglich die letztgenannte Wirkung separat zu beschreiben. V sei das Gesamtpotential, das die Bewegung des Moleküls im Feld der Umgebung beschreibt.

$$V = V_f + V_A \quad (1)$$

$$V_f = \frac{1}{2} \sum_{k,l,m} a_{kk} Q_k^2 + \sum_{k,l,m} a_{klm} Q_k Q_l Q_m + \dots \quad (2)$$

Ist V_f die Potentialfunktion des freien Moleküls mit Q_k Normalkoordinaten und V_A das Adsorptionspotential, so kann die Kraftkonstante der k -ten Normalschwingung näherungsweise mit

$$F_{kk} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial Q_k^2} \right)_1 = a_{kk} + 6 \sum a_{kk1} (Q_1)_k + \dots + \left(\frac{\partial^2 V_A}{\partial Q_k^2} \right)_1 \quad (3)$$

angegeben werden, wobei die 2. Ableitungen an der neuen Gleichgewichts-konfiguration genommen werden. Der 1. Term von (3) ist die harmonische Kraftkonstante, der 2. ist die Summe der anharmonischen Terme und der 3. Term ist der Feldterm.

Die anharmonischen Terme bestimmen die Größe der Frequenzverschiebungen, während die Aufhebung von Entartungen wie sie im Fall der Kohlendioxidadsorption an NaCl (100) beobachtet wurden ausschließlich durch den Feldterm bestimmt werden.

Die Knickschwingungen der ν_{2a} und ν_{2b} werden bei 662 cm^{-1} und 647 cm^{-1} beobachtet⁸) (siehe 4.2.). In der Normalkoordinaten-Rechnung ergibt sich die Größe dieser Aufspaltung als eine direkte Wirkung des Oberflächen-

$$\text{feldes } \left(\frac{\partial^2 V_A}{\partial Q_k^2} \right)_1.$$

Auch die Intensität von Übergängen zwischen den Schwingungszuständen wird durch das Oberflächenfeld verändert. Bei infrarotinaktiven Molekülen wie N_2 kann durch das Oberflächenfeld die IR-Aktivität induziert werden ¹¹⁾. Liegen die Quellen des Kristallfeldes räumlich verteilt, wie es im Inneren von Zeolithen der Fall ist, gelingt der Infrarotnachweis leicht ¹²⁾.

Im folgenden soll ein für die CO-Adsorption an Übergangsmetallen geltendes Interpretationsschema der beobachteten Schwingungsfrequenzen, wie es von Sheppard und Nguyen ²⁴⁾ aufgestellt wurde, diskutiert werden. In Anlehnung der in der Carbonylchemie bereits verifizierten Zusammenhänge zwischen Bindungsgrad und CO-Streckschwingungsfrequenz werden verschieden gebundene Spezies unterschieden.

Allgemein gilt, daß die CO-Streckschwingungsfrequenz von an Übergangsmetallen adsorbiertem Kohlenmonoxid immer nach niedrigen Frequenzen bezüglich des freien Gases (2143 cm^{-1}) verschoben ist. Anders lautende Literaturzitate ²⁶⁾ halten einer Überprüfung ²⁴⁾ meist nicht stand. Es handelt sich in solchen Fällen um unvollständig reduzierte Oxide oder Salze, die bei der Herstellung von den auf Trägern verteilten Metallteilchen-Adsorbentien entstanden. An Natriumchloridfilmen erscheint die Streckschwingungsfrequenz von adsorbiertem CO bezüglich des Gases nach höheren Frequenzen verschoben.

Am Adsorptionssystem CO-Pd (100) zeigte Bradshaw ²⁵⁾, daß die Schwingungsfrequenz des Adsorbats als eine mögliche Folge der Teilprozesse 1 - 2 - 3 - 4 - 5 - 6 resultiert, wie es im Schema der Abb.8 dargestellt ist. Danach steigt die Frequenz des Gases xy ① durch eine sogenannte mechanisch-dynamische Schwingungskopplung an das Adsorbat M ②. Durch chemische Wechselwirkung (Elektronendonation) sinkt die CO-Streckschwingungsfrequenz ③. Sogenannte self image renormalisation (Wechselwirkung zwischen dem adsorbiertem schwingenden Dipol mit seinem virtuellen Dipol) führt zu weiterem Sinken der Schwingungsfrequenzen ④. Die bei höherer Belegung wirksam werdende laterale Wechselwirkung (Dipol-Dipol-WW) ⑤ verursacht, wie auch die Schwingungskopplung ⑥, ein Ansteigen der Frequenz (siehe Abb. 8).

Für die Adsorption von CO an NaCl-Film führen möglicherweise die Teilprozesse 1'-2'-3'-4'-5'-6' zu der sich ergebenden Endfrequenz, die über

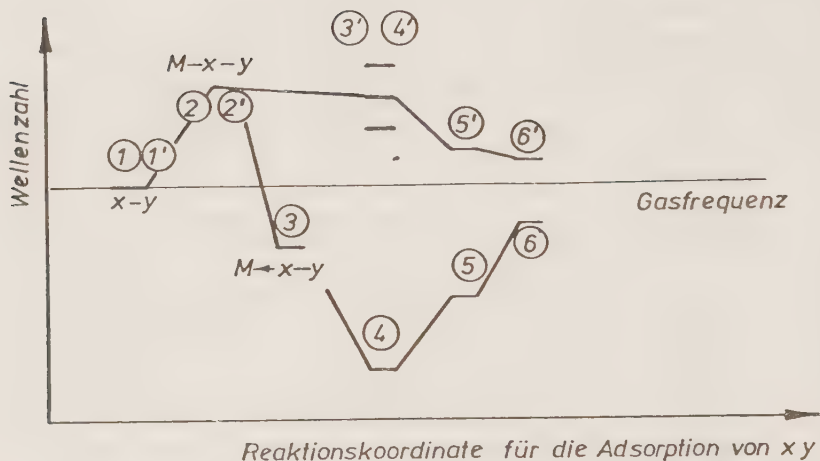


Abb. 8: Schwingungsfrequenz des Moleküls xy , resultierend aus Teilprozessen, an Metallen und Salzen

der Gasfrequenz liegt. Die mechanisch dynamische Schwingungskopplung, die Wirkung des Oberflächenfeldes, führt zur Frequenzverschiebung nach höheren Werten (2'). Über die chemische WW können nicht die aus der Carbonylchemie abgeleiteten Spekulationen übertragen werden (3') (4'). Tatsache ist, daß durch laterale WW (5') und Schwingungskopplung (6'), die immer zu einer Lockerung der Adsorptionsbindung führen, sich die Frequenzen der beiden Systeme wieder der Gasfrequenz nähern, die durch die ausgezogene Linie gegeben ist.

Mit Hilfe von Isotopenanreicherungen können weitergehende Aussagen über die Schwingungskopplung gewonnen werden. Durch "Isotopenverdünnung" kann folgende Situation geschaffen werden: Ab einer kritischen Konzentration ist ein Molekül einer Isotopenspezies isoliert von Molekülen der anderen Isotopenart umgeben. Eine Folge ist das Auftreten von Grenzfrequenzen unter Ausschluß einer Schwingungskopplung. Oszillatoren, die nahe genug zueinander adsorbiert sind, können in gleicher Phase oder in Gegenphase koppeln. Das Vorzeichen der Kopplungskonstanten bestimmt, wie die Schwingungsmoden aufspalten. Die Schwingung, wo alle gekoppelten Oszillatoren in Phase schwingen, wird die intensivste sein. Optimale Schwingungskopplung liegt

sicher an parallel lokalisierten Oszillatoren vor. Bradshaw ²⁵⁾ konnte im System CO-Palladium durch Isotopenexperimente eine Separation des der Schwingungskopplung zugehörigen Shifts mit steigender Belegung demonstrieren, wie in Abb. 9 gezeigt ist (Schwingungsentkopplung). Es ist die Frequenz von adsorbiertem CO als Funktion zunehmender Bedeckung der Isotopen ^{12}CO und ^{13}CO in verschiedenen Mischungsverhältnissen dargestellt.

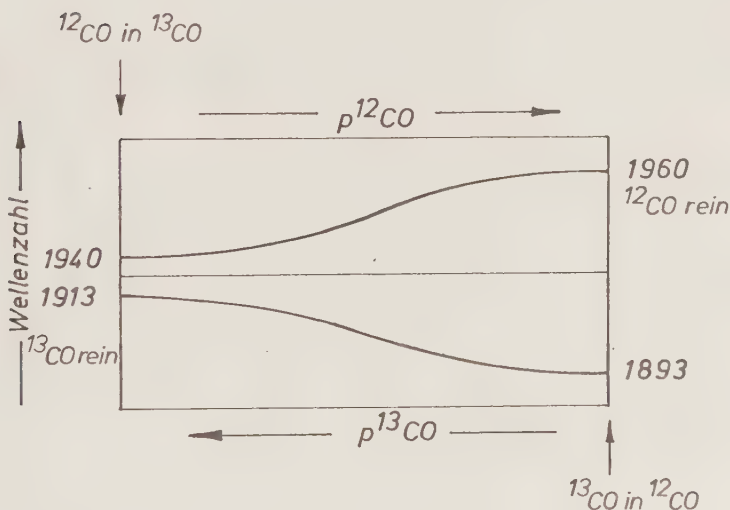


Abb. 9: Schwingungsentkopplung im System CO-Palladium (100) bei konstanter Belegung $\theta = 0,56$. IR-Frequenzen von adsorbiertem CO als Funktion der relativen Konzentration $^{12}\text{CO}/^{13}\text{CO}$

Demnach entfällt bei einer Belegung $\theta = 0,56 = \text{const.}$ ein Beitrag von $\approx 20 \text{ cm}^{-1}$ auf die Schwingungskopplung als Beitrag zum Anstieg der Frequenz mit steigender Belegung. Nach Bradshaw et al. steigt in diesem System dieser Betrag bis Sättigungsbelegung auf ca. 35 cm^{-1} ²⁵⁾. Bereits früher konnte Heidberg ⁸⁾ im Adsorptionssystem $\text{CO}_2\text{-NaCl}$, auf die Schwingungskopplung der natürlichen Isotopenmischung bezogen, Unterschiede

in den Frequenzverschiebungen der ν_3 im adsorbierten Zustand nachweisen. Demnach beträgt die Frequenzverschiebung $\Delta\nu_3$ ($^{12}\text{CO}_2$) durch Adsorption -9 cm^{-1} und $\Delta\nu_3$ ($^{13}\text{CO}_2$) durch Adsorption -4 cm^{-1} gegenüber der Gasfrequenz. Die laterale Wechselwirkung hat in Metallsystemen aufgrund der Dipol-Dipol-Wechselwirkungen eine Verminderung der Rückdonation zur Folge. Mit steigender Belegung wirken Schwingungskopplung und laterale Wechselwirkung (chemische Verschiebung) zusammen.

Bezüglich der Richtung der belegungsabhängigen Verschiebung sind Ausnahmen vom hier dargestellten Schema beobachtet worden. Bei mehratomigen Molekülen besitzen die Verschiebungen der einzelnen Normalschwingungen teilweise entgegengesetzte Vorzeichen, wie am Beispiel des Schwefeldioxids berichtet werden wird.

Aus Tabelle 1 sind die nach Sheppard und Nguyen ²⁴⁾ getroffenen Zuordnungen der Frequenzen von adsorbiertem Kohlenmonoxid zu entnehmen. Die Frequenzen der linear gebundenen CO Moleküle der Übergangsmetallgruppen unterscheiden sich. So besitzen on top CO Spezies der I B Metalle Cu, Ag, Au beträchtlich höhere Frequenzen als die der Gruppe VII. Die Grenzwellenzahl 1880 wurde gewählt, um 2fach überbrückte Spezies von den 3 bis 4fach überbrückten zu separieren, was willkürlich geschieht und für hohe Bedeckungen an (100) oder (111) Flächen gilt. Die Unterschiede der Frequenzlagen sind an verschiedenen Kristallflächen angegeben. Dabei sind die Einzelatomoberflächenkoordinationen unterschiedlich.

Es gilt für ein fcc Metall, wie z. B. Nickel:

(111)	K Z 9	=	C_9
(100)	K Z 8	=	C_8
(110)	K Z 7	=	C_7

Allgemein gilt: je kleiner X in C_X , desto größer ist der Anteil ungesättigter Valenzen, was wiederum eine höhere Bereitstellung von e^- zur Bindung im Adsorbat bedeutet. Die Folge ist ein Absinken der CO Streckschwingungsfrequenzen.

Für in B_2 Symmetrie überbrückt gebundene Spezies ergeben sich ähnliche Verhältnisse bezüglich der kristallographischen Flächen wie im linear gebundenen Fall. Für mehrfach überbrückte Spezies müssen verschiedene Symmetrien (B_3 , B_4 und B_5)^{+) an den verschiedenen kristallographischen Flächen ange-}

^{+) Notation nach van Hardeveld und Hartog ³⁶⁾}

Frequenz cm^{-1}	Zuordnung: CO-Adsorption
2200 - 2130	an Salzen und an unvollständig reduzierten Salzen oder oxidierten Metallen
2130 - 2000	linear gebunden (on-top) $\nu_{\text{CO}}(111) (C_9) > \nu_{\text{CO}}(100) (C_8)$ Metallatome in Nachbarschaft zu oxidierten Belegungsabhängiger Shift nach höheren Frequenzen bei Zunahme der Belegung
2000 - 1880	überbrückt gebunden (bridged) B_2 Shift nach höheren Frequenzen bei Belegungszunahme $(111) > (100) > (110)$
1880 - 1650	mehrfach überbrückt (multi-centre) $B_3(111) > B_4(100) > B_5(110)$
600 abwärts	$\nu_{\text{M-C}}$; Adsorbatschwingung

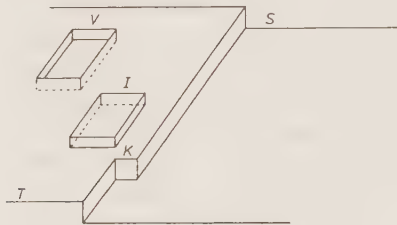
Tabelle 1: Zuordnung der Frequenzen von adsorbiertem CO an Metall-adsorbentien M nach Sheppard und Nguyen ²⁴⁾

nommen werden. Die bei niedrigen Frequenzen zu beobachtenden Adsorbatschwingungen geben direkten Aufschluß über die zwischen Adsorptiv und dem Festkörper wirkenden Kräfte.

Die hier geschilderten Zuordnungen gelten streng nur für Einkristalloberflächen, wobei auch hier durch Behandlung der Adsorbentien, wie Sägen, Elektropolieren und Sputtern mit hochenergetischen Ionen, Abweichungen vom Idealfall auftreten. Die meisten Untersuchungen wurden jedoch an Filmen ausgeführt, da hier in Transmissionstechnik gearbeitet werden kann. Die Frequenzen des adsorbierten Kohlenmonoxids schwanken durch den starken Einfluß der Filmherstellungsbedingungen, und die Werte verschiedener Autoren für dasselbe System divergieren erheblich.

Bei Metallfilmen sind die Vakuumbedingungen und die Temperaturen und Struktur des Substrats während der Filmherstellung entscheidend. Ultrahochvakuumbedingungen sind erforderlich, um durch Vakuumverdampfung nicht oxidierte und nicht durch Restgas bereits vorbelegte Adsorbentien herzustellen.

Die kristallographischen Fehler, die auch an wohl getemperten Kristallflächen im atomaren Bereich auftreten, sind Stufen (S), Terrassen (T), Versetzungen (K), Fehlstellen (V) und Erhebungen (I), dargestellt in der folgenden Skizze;



Diese Fehler erzeugen 1- oder 2atomige Fehlordnungen, die verschiedene Adsorptionsplätze ermöglichen. Solche hochinduzierten Flächen, oft bewußt erzeugt durch entsprechendes Anschneiden von Kristallen unter kleinem Winkel, ermöglichen sogar dissoziative Adsorption. Als Folge davon kann nicht mehr die Schwingungsfrequenz von Kohlenmonoxid beobachtet werden. Der Begriff 'hochinduzierte Flächen' ist jedoch irreführend, weil nur die stärkere Aktivität beschrieben werden soll, jedoch die Kantenatome von Stufen (S) niedrig koordinierte Metallatome sind. Nicht bekannt ist, ob Erhebungen (I) oder Vertiefungen (V) aktiver in der Chemisorption sind.

Die Spektroskopie adsorbierter Spezies bei tiefen Temperaturen sollte durch Einfrieren von Rotationen und Translationen gekennzeichnet sein. Geringe Halbwertsbreiten der Absorptionssignale sind die Folge. Die mit der Adsorption verbundenen Frequenzverschiebungen, die belegungsabhängigen Shifts und die Halbwertsbreiten erweisen sich im System σ -CO-NaCl im Temperaturbereich (64 - 90 K) als tatsächlich temperaturunabhängig, gezeigt in der Abb. 10.

Von Spektren im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich adsorbierter Spezies kann von den beobachtbaren Linienverschiebungen auf die Bindungsverhältnisse im Adsorpt gegenüber im Adsorptiv geschlossen werden. Wäh-

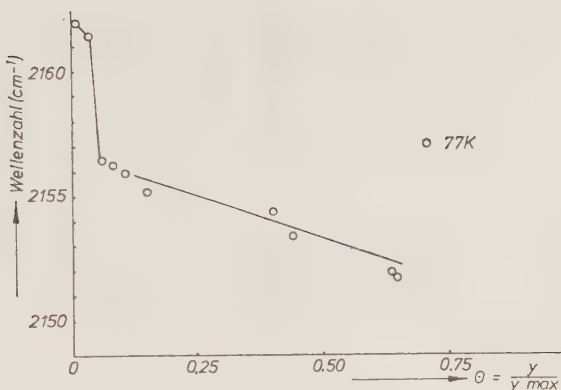


Abb. 10: Belegungsabhängige Frequenzverschiebung $\nu\text{-CO-NaCl}$ ²⁷⁾

rend mit der IR-Spektroskopie im wesentlichen einfache Moleküle spektroskopiert werden, sollte bei kompliziert gebauten organischen Molekülen die UV-Spektroskopie - unter Umständen in Verbindung mit der IR-Spektroskopie - günstiger sein ⁹⁸⁾. Tatsächlich finden sich in der Literatur Absorptionsspektren von adsorbierten Farbstoffen beschrieben ⁹⁹⁾. Durch Fensterprobleme war es nötig, das Adsorbens unter Vakuum an verschiedene Stellen der Apparatur zu bewegen, jeweils vor die für die Spektroskopie geeigneten durchlässigen Fenster. Eine Aussage, ob Chemisorption mit Ladungsübergängen zum Adsorbens stattfindet, kann getroffen werden, wie am Beispiel von an NaF(Ta) adsorbiertem p-Benzochinon gezeigt werden konnte ¹⁰⁵⁾. Physisorbierte Spezies sollten nicht veränderte UV-Spektren besitzen.

2. Kryospektroskopie unter Ultrahochvakuum

2.1. Apparatur

Der Gesamtversuchsaufbau wurde bereits in der Diplomarbeit ausführlich beschrieben ²⁷⁾. Der Metallpumpstand mit UHV-Kryostat und die Heliumanlage sind in der Dissertation von Stein beschrieben worden ⁷⁾. Gleichwohl soll hier eine kurze Beschreibung gegeben werden. In den Abschnitten 2.2. und 2.3. wird dann auf die ausgeführten Neuentwicklungen eingegangen.

Kernstück der Apparatur ist ein Ultrahochvakuumumpstand mit Badkryostat und spektroskopischer Zelle aus Edelstahl, der in den Infrarot-Gitterspektralphotometer (Perkin Elmer 225) eingefahren werden kann.

Der Kryostat, als Heliumbadkryostat mit flüssig-Stickstoff (LN_2) Aus-sentanks entwickelt, ist in Abb. 11a dargestellt. Er wurde erfolgreich auch mit anderen Kühlmitteln, wie kaltem Methanol (aus einem Calora-Supermethanolkryostaten), CO_2 /Aceton, Aceton/ LN_2 , festem Stickstoff (SN_2), flüssigem Sauerstoff (LO_2) und festem CO_2 , je nach gewünschter Fixtemperatur, gekühlt. Aufgrund der großen Wärmekapazität des Probenhalters konnten auch Zwischentemperaturen gehalten werden.

Das flüssige Helium (LHe) wurde aus der Angewandten Physik in Kühlkan-nen geholt. Durch eine im Institut installierte Rückgewinnungsanlage wird das gasförmige Helium in Stahlflaschen komprimiert. Die Gesamt-He-liumverluste können mit 10 % abgeschätzt werden (Spülungen, Überheber-verluste, Verwerfung durch Verschmutzung).

Im Heliumbadbetrieb erweist sich der obere CF 200 Flansch als vakuum-technisch ungünstig ausgeführt. Die Zuleitungsrohre (EH, ES) kühlen den Flansch so stark ab, daß thermisch induzierte Lecks entstehen können. Zudem wird gerade der obere Flansch während des Ausheizens am stärksten beansprucht ($530 \text{ K}_{\text{max}}$). Diese Dichtung muß durchschnittlich nach 10 Aus-heizzyklen gewechselt werden. Eine koaxiale Zuführung der Tankzuführungs-rohre wird empfohlen (siehe Abb. 11b).

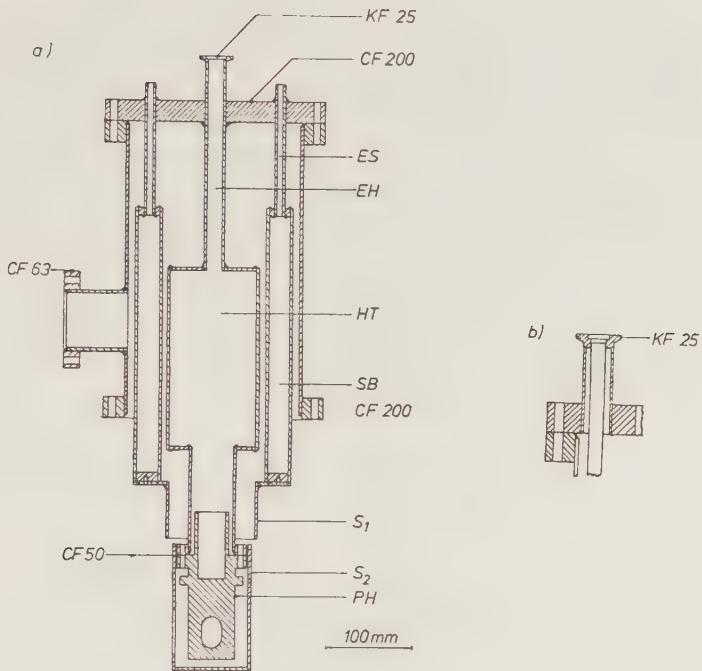


Abb. 11: a) UHV-Heliumbadkryostat mit Innentank (HT), Außentank (SB), Strahlungsschilder (S_1 , S_2) und Probenhalter (PH), Tankzuführungsrohre (ES, EH), Conflatflansch (CF 200, CF 50, CF 63), Leybold Kleinflansch (KF 25)

b) Skizze der coaxialen Zuführung der Tankrohre

Der vergoldete Probenhalter aus OFHC-Kupfer, dargestellt in Abb. 12, ist mit dem Helium-Edelstahltank über das Conflatflanschprinzip verbunden. Ein CF 50 Flansch mit Edelstahlschneide wird in den Probenhalter aus Kupfer gedrückt. Vakuumtechnisch eine kritische Stelle, da hier zwei Metalle mit stark unterschiedlichen linearen Ausdehnungskoeffizienten (Faktor 25 bei $T = 4\text{ K}$) verbunden werden. Diese Verbindung hält jedoch durchschnittlich vierzig Ausheizzyklen und einem Jahr Kryobetrieb stand. Mit einem coaxialen Miniheizleiter kann der Probenhalter ohne Schaden bis maximal 520 K aufgeheizt werden. Zwei Thermoelemente, Cu-Konstantan für hohe Temperaturen und Au(Fe)-Chromel für tiefe Temperaturen, sind über M4 Schrauben angebracht. Es können Substrate von 50 bis 52 mm Durchmesser bei 3 bis 6 mm Stärke mit Hilfe einer Anpreßschraube über ein M54 Gewinde am Probenhalter thermisch kontaktiert werden.

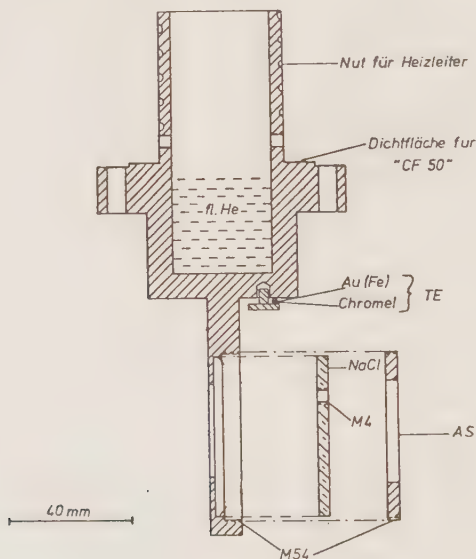


Abb. 12: Probenhalter

Die Substrate werden dazu auf 1/100 mm Oberflächenplanarität in der Drehbank abgedreht und die Kontaktflächen mit Methanol poliert, um maximalen Wärmekontakt zu erreichen. Zur in situ Temperaturmessung ist in den Alkali-halogenidsubstraten ein Gewinde M4 geschnitten, in dem eine M4 Kupferschraube befestigt wird, in der über eine M2 Kupferschraube ein Au(Fe)-Chromel Thermoelement angebracht wird, wie in Abb. 13 gezeigt ist. Es traten häufig Fehlmessungen aufgrund einer Lockerung der M2 Schraube auf, da durch den geringen Durchmesser sogar Dehnungen beobachtet wurden. Es wird empfohlen, eine M5/M3 Doppelschraubenkombination zu benutzen.

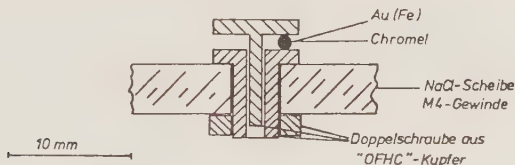


Abb. 13: Kontaktierung des Au(Fe)-Chromel Thermoelementes im Substrat NaCl für in situ-Temperaturmessung

Es werden Substrattemperaturen ohne thermischen Kontakt zum Probenhalter vermessen. Wird Helium als Kühlmittel eingesetzt, so können an der Probe 12 ± 2 K gemessen werden, während der Probenhalter selbst 4 K kalt ist. Beim Einsatz von SN_2 , LN_2 oder LO_2 tritt keine Differenz zwischen Probe- und Probenhaltertemperatur auf. Es stellte sich heraus, daß der Wärmekontakt des Strahlungsschildes S_2 zum Innentank (Abb. 11) entscheidend für die Wärmeverluste der Probe durch Wärmestrahlung ist.

Das Ultrahochvakuumssystem wird mit einer 80 ls^{-1} Ionengetterpumpe gepumpt und ist vollkommen ausheizbar (siehe 2.3.). Die Restgasanalyse wird mit einem Quadrupol-Massenspektrometer mit Faraday-Cup ausgeführt. Die Druckmessung erfolgt mit einem Bayard-Alpert-Ionisationsmanometer.

2.2. Zelle mit Verdampfer

Es wurde die in der Diplomarbeit entworfene spektroskopische Zelle eingesetzt, die zusammen mit dem Verdampfer in Abb. 14 dargestellt ist. Mit Hilfe des in 2.2.1. beschriebenen Rundschnur-O-Ring-Dichtungssystems wurden

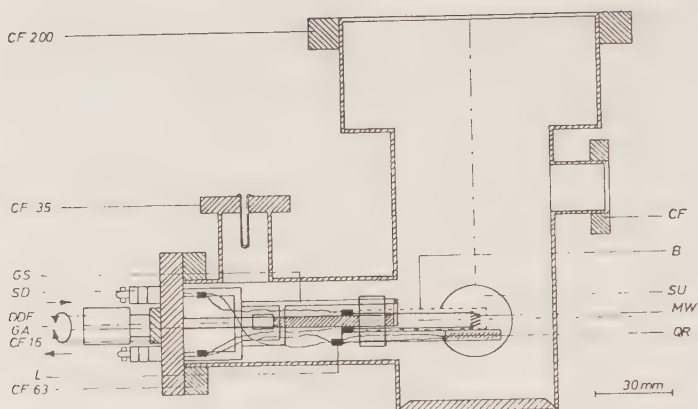


Abb. 14: Spektroskopische Zelle mit Metall-Salz-Doppelverdampfer

- CF 200/63/35/16 Conflat-Flansche, Eigenbau
 SD Stromdurchführung Leybold-Heraeus
 DDF Drehdurchführung auf CF 16, Varian
 GA Gewindegantrieb
 B Blende als Fensterschutz bei Metallverdampfung
 SU Substrat
 MW Metallwendel für Metallfilmherstellung
 QR Quarzrohr mit Wolframwendel für Alkalihalogenid-salz-Verdampfung
 L Lüsterklemmen für elektr. Kontakt im UHV
 GS Gleitstange zur Führung während der Verdampferbewegung

NaCl-, KBr- und CsJ-Einkristallscheiben als Fenster benützt, so das Spektroskopie der Absorbate vom Ultravioletten (≈ 220 nm) hin bis zum fernen Infraroten (≈ 2000 cm $^{-1}$) möglich wurde. Da die Transparenz begrenzt war, mußten die entsprechenden Substrate gewählt werden.

Über einer 1000 μ Fläche kann der Verdampfer als zylinderförmiger angeordnet werden. Mit einem 10 mm Durchmesser, 10 mm Höhe, kann der Verdampfer unter 1000 μ cm bewegt werden. Dazu sind 40 Umdrehungen der Antriebswelle nötig. Eine Führungsstange vermeidet Verkantungen des Antriebs. Der Verdampfer wird durch Öffnungen des verguldeten Strahlungsschildes vor das Substrat gefahren. Um die Wärmebelastung so gering wie möglich zu halten, wurden die Öffnungen sehr genau eingekeilt. Da sich die eingesetzten Metallverdampfungswendeln aus Eisen und Nickel beim Erwärmen ausdehnen, kam es wiederholt zu Kurzschlüssen. Um ein gleichzeitiges Beschlagen der Fenster zu verhindern, wurden Blenden (Schutzbleche aus VZA, angebracht bzw. eine Kanister-Zelle um die Wendel konstruiert. Im letzteren Fall war jedoch, wie aus der Abb. 15 zu sehen ist, die gleichzeitige Alkalihalogenid-Salzverdampfung behindert.

Die Stromversorgung geschieht über vier im CF 63 Flansch eingeschweißte Stromdurchführungen (Leybold-Herzau). Der Salzverdampfer besteht aus 2 coaxial ausgeführten Quarzröhrchen von 2 mm und 4 mm Durchmesser, die zur Substratseite hin geschliffen sind. Im Innenrohr befindet sich die Wolframwendel ($R_{\text{Innenwendel}} = 1,1$ mm, $R_{\text{Äußerer}} = 2$ mm, $L = 10$ cm, $\rho = 5,6$ mm). Die beiden Salzverdampfer links und rechts vom Substrat sind hintereinander geschaltet und haben einen Durchgangswiderstand von ≈ 10 Ω . Zur Isolierung wurde Glasrohr oder Refrasil (SiO $_2$ -Gewebe) verwendet.

In zurückgezogener Stellung des Verdampfers, wobei kein Massekontakt besteht, kann Vorfilme abgedampft werden. In dieser Stellung besteht kein Stromkontakt zum Substrat. Es ist jedoch nicht auszuschließen, daß über nachdriftender Metallteilchen das Substrat erreichen. Bei Substrattemperaturen von 77 K wurde normally während des Aufwärmens der Metallfilme das Substrat thermisch-mechanisch so stark belastet, daß es zerbrach. Die Metallwendel befindet sich ca. 12 mm vor dem Substrat.

Der Druck stieg während der Alkalihalogenidfilmaufdampfung vom Basisdruck $\approx 5 \times 10^{-10}$ mbar durchschnittlich auf $\approx 3 \times 10^{-9}$ mbar. Nickelfilme konnten

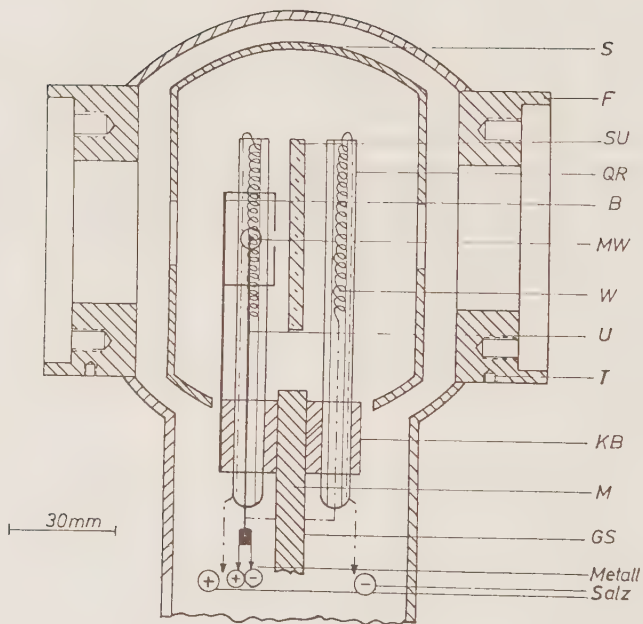


Abb. 15: Aufdampfposition; Schnitt durch die spektroskopische Zelle

Erläuterungen zu Abb. 15:

S	Strahlungsschild
F	Fensterflansch
SU	Substrat
QR	Quarzrohr mit Wolfram-Wendel für Alkalihalogenidsalz-Verdampfung
B	Blende als Fensterschutz bei Metallverdampfung
MW	Metall-Wendel für Metallfilmherstellung, aufgepunktet auf Wolframsteher
W	Wolframwendeln
U	Wolframsteher
KB	Kupferblock
M	Gewindeantrieb
GS	Gleitstange (Führung), vergleiche Abb. 14; nicht sichtbar
Salz	Elektr. Anschluß für Salzverdampfung
Metall	Elektr. Anschluß für Metallverdampfung

bei 8×10^{-10} mbar hergestellt werden. Fe-Filme bei 1×10^{-9} mbar. In Abb. 15 ist noch einmal die Aufdampfposition der Verdampfer gezeigt.

2.2.1. Ultrahochvakuum-Dichtungssystem für Fenster in Edelstahlflanschen

Die hochaufgelöste Infrarotabsorptionsspektroskopie ist, im Gegensatz zur Elektronenverlustschwingungsspektroskopie (EELS), bei der Beobachtung adsorbierter Spezies unter Ultrahochvakuum dadurch erschwert, daß durchlässige Fenster in den Ultrahochvakuumapparaturen gebraucht werden.

Für Glasapparaturen und Glaszellen kann die Methode des ultrahochvakuum-dichten Verschmelzens von Silizium-Einkristallscheiben an Duranglas empfohlen werden ²⁸⁾.

Ausgehend von den in der Diplomarbeit ausgeführten grundlegenden Vorversuchen an einem He-Lecksucher wurde ein Dichtungssystem, basierend auf Rundschnur-O-Ringen aus Indium, für alle IR-Fenster in Edelstahlflanschen

entwickelt. Sowohl die IR-Fenster (NaCl, Si) als auch die Edelstahlauflagefläche müssen von Indium benetzbar sein. Überdies muß das Dichtungssystem, insbesondere die IR-Fenster dem Deformationsdruck auf die Dichtungsfläche, der in der Größenordnung des Fließdruckes von Indium (12 kpmm^{-2}) liegt, standhalten.

Es werden hier Erfahrungen bei der Anwendung von Perfluoroelastomeren und der erfolgreiche Einsatz des Indiumdichtungssystems für Alkalihalogenide-Einkristallscheiben ausführlich beschrieben.

Die Verwendung von O-Ringen aus Perfluoroelastomeren für Alkalihalogenide ist einerseits durch ihre Durchlässigkeit für Helium und andererseits durch ihre geringe Temperaturbeständigkeit begrenzt.

Trotzdem wurde versucht, CsJ-Einkristallfenster mit O-Ringen aus Kalrez zu dichten.

Sowohl für O-Ringe aus Indium als auch für Kalrez war es nötig während des Ausheizens sorgfältig die Temperaturen an den beiden Fensterflanschen zu kontrollieren. Voraussetzung für den Einsatz solch temperaturbegrenzter Dichtungsstoffe ist der in jeder Apparatur bestehende vertikale Temperaturgradient. Bereits früher ²⁷⁾ wurde versucht, die O-Ringe aus höher-schmelzenden Indium-Bleilegierungen herzustellen, doch scheiterte dies an der Nichtbenetzbarkeit der Indium-Blei-Legierung mit dem Edelstahl. Es wurden deshalb Versuche mit galvanisch verkupferten Edelstahlflanschen ausgeführt.

2.2.1.1. Dichtungstechnik

Die Indium-O-Ringe werden aus Indiumdraht, vom Durchmesser 1,25 mm, geformt. Dazu wird die entsprechende Länge unter einem Winkel von 45° an den Enden geschnitten und mit einer Pinzette zusammengedrückt. Mit Hilfe einer kleinen Flamme (Feuerzeug) wird die Nahtstelle verschmolzen, wobei der schlagartige Schmelzfluß von Indium bei 156°C die Ausführung erschwert. Danach wird der O-Ring mit Aceton p.A. gereinigt und mit Hilfe eines umgestürzten Glastrichters in runde Form gebracht. Das Fenster wird, wie auf den folgenden Abbildungen (Darstellungen 2.2.1.4.) zu ersehen ist, zusammengebaut. Die Imbusschrauben der Gegenflansche werden, wie üblich, erst über Kreuz und dann rundum vorsichtig angezogen. Nach dem 1. und 2. Ausheizen kann es nötig sein, noch einmal die Schrauben unter Vakuum nachzuziehen. Es liegen keine Anhaltspunkte dafür vor, daß der Umgang mit metallischem Indium Ver-

giftungserscheinungen hervorrufen könnte²⁹⁾. Die O-Ringe aus dem Perfluor-elastomer Kalrez werden mit einer kleinen Menge Äthanol p. A. an den dichtenden Flächen gereinigt. In diesem Fall verhütet eine Zentrierung eine Verformung des O-Rings (siehe Abbildung in 2.2.1.4.).

Die Indium-Blei Rundschnur-O-Ringe wurden analog den Indium-O-Ringen vorbereitet und geformt. Die Nahtstelle wurde mit einem sorgfältig gereinigten Lötkolben verschmolzen.

Verwendete Materialien

- A) Indiumdraht, $\varnothing$ 1,25 mm und 1,00 mm, Materials Research GmbH, 8 München 70, Pollinger Str. 5, MRC G 9892, Spezifikation 29.49.199.050.
- B) In-Pb Weichlot 50:50, 30:70, 19:81, $\varnothing$ 1,5 mm, Fa. Demetron, Gesellschaft für Elektronik-Werkstoffe mbH, D-6405 Hanau.
- C) Kalrez (ECD-006), (44,4 - 3,53) mm, Typ 1050, E.I. du Pont de Nemours & Co.
- D) NaCl-, KBr- und CsJ-Einkristalle (100) opt. poliert, (54 $\varnothing$ - 6 oder 5) mm, (54 $\varnothing$ - 3,5) mm, (20 $\varnothing$ - 4) mm, Fa. Korth, Kiel.
- E) Teflonscheiben 0,5 mm stark, aus einem Blatt gestanzt.

2.2.1.2. Ausheizen und Ultrahochvakuum

Zur Erzeugung des Ultrahochvakuums wurde der in Abschnitt 2.3. beschriebene Metallpumpstand mit UHV-Kryostat und optischer Zelle benutzt.

Während des Ausheizens müssen die Alkalihalogenideinkristallfenster mit Aluminiumkappen vor Luftzug und vor zu heißer Direktstrahlung der Heizmatten geschützt werden. Die Erwärmungs- und Abkühlungsrate des mechanisch stark beanspruchten Fenstermaterials sollte nicht größer als 0,2 K pro Minute sein. Der Fehler der Temperaturmessung an beiden Flanschen wird mit 10 K abgeschätzt. Es wurde deshalb bis zu einer Maximaltemperatur von 420 K ausgeheizt, gemessen mit Fe-Konstantan-Thermoelementen die geeicht waren. Die durchschnittliche Gesamtausheizdauer betrug 48 h. Gegen Ende des Aus-

heizens und vor dem Abkühlen wurde folgender Temperaturgradient eingestellt:

$$T_{\text{Probe}} > T_{\text{Kryostat}} > T_{\text{Rezipient}} > T_{\text{Fenster}}$$

Der vertikale Temperaturgradient während des Ausheizens zwischen dem oberen CF 200 Flansch des Kryostaten beträgt 550 K, wenn an dem Fensterflansch 388 K gemessen werden. Innerhalb von 6 h fällt der Druck in den 10^{-10} mbar Bereich. Eine ausführliche Anleitung zur Erzeugung von Ultrahochvakuum wurde in der Diplomarbeit erstellt ²⁷⁾.

2.2.1.3. Ergebnisse

Indium- und Kalrez-O-Ringe erfüllen die Voraussetzungen, die an ein Dichtungsmaterial gestellt werden, das Alkalihalogenideinkristallscheiben an Edelstahl ultrahochvakuumdicht verbinden soll:

- Ausfüllen der Oberflächenrauigkeiten der Kristalle
- niedriger Fließdruck
- ähnlicher thermischer Ausdehnungskoeffizient wie die Kristalle
- Benetzung des Edelstahls
- bequemes Entfernen bei Fensterwechsel
- keine Durchlässigkeit für Atmosphärenbestandteile wie Helium
- niedrige Ausgasungsrate

Wie aus Abb. 17, einem Restgasmassenspektrum mit CsJ-Indium-Fensterkombination gedichteter IR-Zelle zu ersehen ist, erfüllt Indium das letztgenannte Kriterium im Gegensatz zu Kalrez, wie ein Vergleich mit Abb. 18 zeigt. Die erreichten Enddrucke, gemessen mit dem Ionisationsmanometer, und die integralen Leckraten der Fenster-Dichtungs-Kombinationen sind in Tabelle 1 aufgeführt. Der Enddruck wurde nach einem Ausheizzyklus erreicht, die integrale Leckrate wurde aus dem Druckanstieg nach Schließen des Eckventils zur Ionengetterpumpe berechnet. Das IM 41 Ionisationsmanometer (Leybold Heraeus) wurde dazu punktweise (5 s Meßdauer) bei 0,1 mA Emissionsstrom betrieben. Als Beispiel ist in Abb. 16 der Druckanstieg für die Kombination CsJ-Indium dargestellt.

Fenster- material	O-Ring Dichtung	Enddruck mbar	integ. Leckrate $\text{mbar} \cdot \text{l} \cdot \text{s}^{-1}$
KBr	Kalrez	2×10^{-9}	----
NaCl	Indium	$2,5 \times 10^{-10}$	10×10^{-11}
KBr	Indium	3×10^{-10}	16×10^{-11}
CsJ	Indium	$2,5 \times 10^{-10}$	8×10^{-11}

Tabelle 2: Enddrucke und Leckraten der verwendeten Fenster-
Dichtungs-Kombinationen

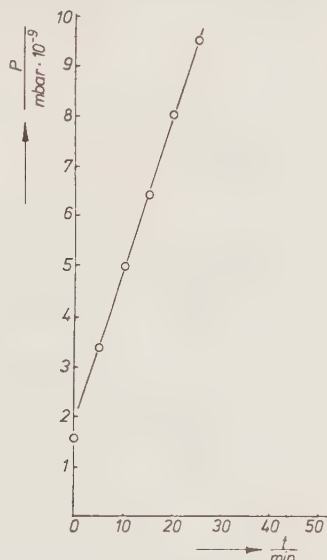


Abb. 16: Druckanstieg zur Bestimmung der Leckrate nach Schließen des Eck-
ventils zur Ionengetterpumpe, für die Kombination CsJ-Indium.
Druckmessung erfolgte punktweise mit kleinstem Emissionsstrom
(0,1 mA)

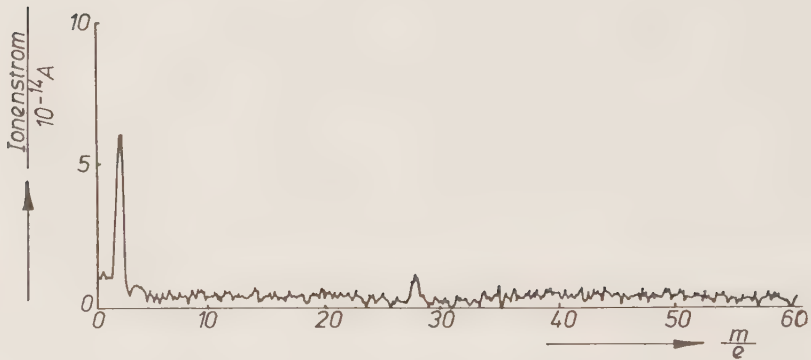


Abb. 17: Restgasmassenspektrum CsJ-Indium-Fensterkombination

$$P_{\text{gesamt}} = 3,4 \times 10^{-10} \text{ mbar (IM 41)}$$

Das Fensterdichtungssystem hält das UHV, solange die Alkalihalogenidfenster nicht brechen oder durch Feuchtigkeit zerstört werden. Dies kann jedoch durch Trockenmittelbehälter, die über die Fensterflansche gesteckt werden, verhindert werden. Während der Messung wird die Meßzelle im IR-Gerät von warmer und trockener Luft umspült.

Falls das Indiumdichtungssystem zu hoch erhitzt wurde, hierbei leck wurde, kann eventuell versucht werden, in erkaltetem Zustand den Fensterflansch nachzuziehen und zu dichten, was in einem Fall auch gelang. Werden die Fenster nicht mehr heliumdicht, so lassen sich die gleichen Fenster noch einmal verwenden, ausgenommen CsJ, das an den Dichtflächen plan abgedreht werden muß. Der gequetschte Indium-O-Ring läßt sich in größeren Stücken vollständig entfernen. CsJ-Fensterscheiben zeigen nach einem Jahr Vakuumbetrieb konkave Deformationen. Die Kaltverformung ist erheblich. Das Ausheizen kann beliebig wiederholt werden, wenn Indium als Dichtung benutzt wird.

Streßlinien und Stufungen der Alkalihalogenidfenster werden im Verlauf des Gebrauchs beobachtet. Es ist möglich, bei Vakuum die eingebauten Fenster von außen zu polieren (Bohrmaschine-Samt-Poliereinsatz), falls es nötig ist.

Rundschnur-O-Ringe aus Kalrez waren nach 3 Ausheizzyklen bis 440 K zerstört, obwohl Kalrez als hitzebeständig in nichtoxidierender Umgebung bis 520 K beschrieben wird ³²⁾.

In Abb. 18 ist das Restgasspektrum der Kombination KBr - Kalrez gezeigt. Kalrez hat eine Ausgasungsrate bei 570 K, die 3 - 5 mal größer ist als die von Edelstahl und nur 1/10 des Wertes von der Viton 60 C ³³⁾. Der Hauptpeak im Massenspektrum soll aufgrund der Herstellung Stickstoff sein. Im dargestellten Spektrum sind jedoch neben Kohlenwasserstoffen auch die Luftbestandteile vorhanden, so daß auf ein Leck geschlossen werden kann.

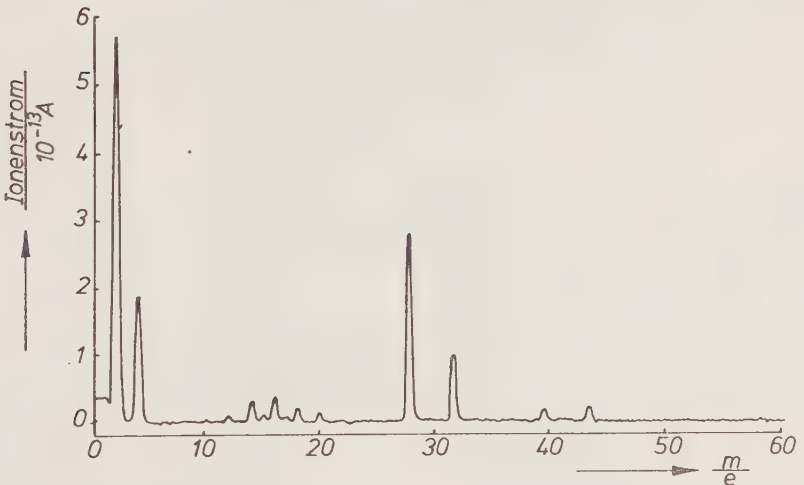


Abb. 18: Restgassmassenspektrum Kalrez-KBr-Fensterkombination bei
 $P_{\text{gesamt}} = 4,5 \times 10^{-9}$ mbar (IM 41)

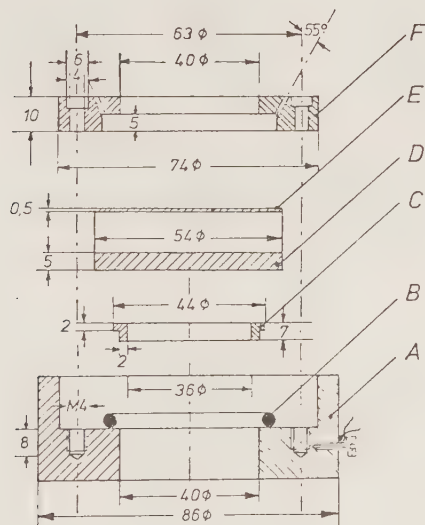
In einem galvanisch verkupferten ($5 \mu\text{m}$) (Fa. E. Borgmann, Nürnberg) Edelstahlflansch, der in einem CF 63 Flansch eingebracht und in den Abmaßen der Fenstergeometrie angepaßt war, wurde das O-Ring-Dichtungssystem auf

Indium-Blei-Legierungen erweitert. Indium-Blei (19:81)-Rundschnur O-Ringe wurden zur Dichtung von CsJ-Einkristallfenster ($\emptyset$ 54 mm x 4 mm) in den verkupferten Edelstahlflansch eingebracht (siehe 2.2.1.4.). Am Heliumlecksucher wurde auf Dichtigkeit geprüft und die Leckrate abgeschätzt. Der Flansch dieser Kombination kann nur im warmen Zustand ($430 < T < 500$) K heliumdicht angezogen werden. Dies gelingt jedoch reversibel nach Abkühlung auf Raumtemperatur und Wiedererwärmung. Es kann nicht eindeutig entschieden werden, ob die Undichtigkeit zur verkupferten Edelstahlseite hin oder zur CsJ-Einkristallscheibe auftritt. Aufgrund des starken Abdruckes des In-Pb-O-Ringes im CsJ scheint jedoch hier möglicherweise die Undichtigkeit zu sein. In folgender Tabelle sind die Ergebnisse der In-Pb-O-Ring-Dichtungsversuche am Heliumlecksucher zusammengefaßt.

O-Ringe	IR-Fenster		
	NaCl	KBr	CsJ
In - Pb 50 : 50 Schmelzbereich 488 - 455 K	Fenster zerspringt	Fenster zerspringt bei RT warm: Hochvakuum heliumundicht	Fenster zerspringt bei RT warm: Hochvakuum heliumundicht
In - Pb 30 : 70 Schmelzbereich 526 - 488 K	Fenster zerspringt	bei RT helium- undicht	bei RT helium- undicht
In - Pb 19 : 81 Schmelzbereich 549 - 544 K	Fenster zerspringt	Fenster zerspringt	kalt: heliumundicht warm: heliumdicht bei 430-500 K verkupfelter Flansch

2.2.1.4. Darstellung des Dichtungssystems

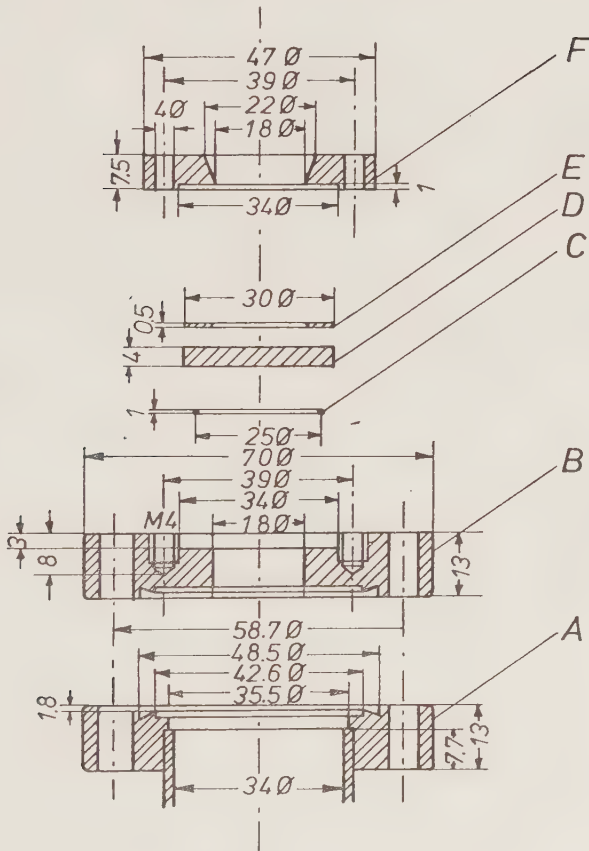
Für Festverschweißung:



Aufriß, Maße in mm

- A: Edelstahlflansch mit Thermoelement, schutzgasgeschweißt an eine Ganzmetallinfrarotzelle (siehe Abb. 15).
- B: Rundschnur-O-Ring aus Perfluoroelastomer Kalrez (44 $\emptyset$ - 3,53) mm oder aus Indium (44 $\emptyset$ - 1,25) mm oder aus Indium-Blei (44 $\emptyset$ - 1,5) mm.
- C: Stützring, nur nötig für Perfluoroelastomere.
- D: Alkalihalogenid-Einkristall-Infrarotfenster (54 $\emptyset$ - 5) mm.
- E: Druckausgleichsscheibe aus Teflon.
- F: Gegenflansch mit Helium-Lecksuchlöchern

Passend zu Conflat-Flansch CF 35:



Aufriß, Maße in mm

A: Edelstahlflansch CF 35

B: Übergangsflansch zu CF 35

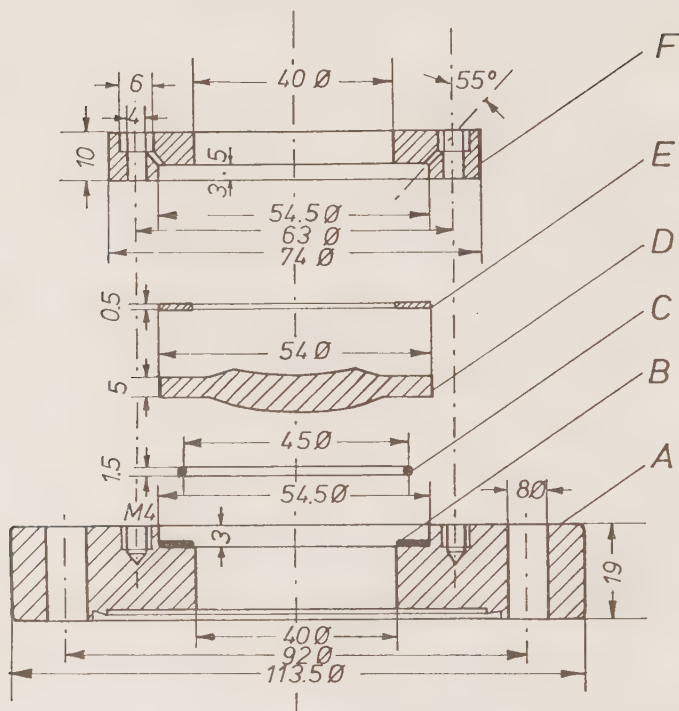
C: Indium-Rundschnur-O-Ring (25 $\varnothing$ - 1) mm

D: Alkalihalogenideinkristall-IR-Fenster (30 $\varnothing$ - 4) mm

E: Teflon-Druckausgleichsring

F: Gegenflansch

Passend zu Conflat-Flansch CF 63:



Aufriß, Maße in mm

- A: Übergangsflansch CF 63 - Indium
- B: galvanisch verkupferte Dichtungsfläche
- C: Indium-Blei-O-Ring (45 Ø - 1,5) mm
- D: CsJ-Einkristallfenster (54 x 6), bereits benutzt, Dichtflächen neu abgedreht
- E: Teflon-Druckausgleichsring
- F: Gegenflansch mit Helium-Lecksuchlöchern

2.2.2. Kompensationszelle

Die Basislinie der spektroskopischen Zelle zeigt innerhalb der Spektralbereiche $(3800 - 3500) \text{ cm}^{-1}$ sowie um 2300 cm^{-1} und ab 2000 cm^{-1} bis 1300 cm^{-1} und 400 cm^{-1} bis 200 cm^{-1} scheinbar negative Absorptionen. Diese Überkompensationen der Rotationsbanden der Luftbestandteile H_2O und CO_2 rühren von dem ca. 14 cm langen Luftweg des Vergleichsstrahles her. Da während der Messung die Probenraumabdeckung durch eine der Meßzelle angepaßten Moosgummi-Aluminium Konstruktion ersetzt wird, arbeitet die vorhandene Spülung auf KC-Silicagel-Basis nicht optimal. Da die apparente Transmission der Zelle bei 4000 cm^{-1} bei etwa 35 % Transmission liegt, wurde mit einer Jalousie im Vergleichsstrahl gearbeitet. Zur Optimierung des Infrarotnachweises, gerade in den für CO-Absorption typischen Frequenzen für das Absorptionssignal von 2170 cm^{-1} bis 1500 cm^{-1} , wurde eine Kompensationszelle konstruiert, die die Abmaße der Lichtwege wie in der Meßzelle, sowie eine gleiche Strahlbegrenzung durch einen nachgebauten Probenhalter mit Substrat und Anpreßschraube besitzt. Ein Schnitt durch die UHV-taugliche Kompensationszelle aus Edelstahl ist in der Abbildung 20 dargestellt. Durch Aufhängung an ein in der Höhe verstellbares Stativ kann durch eine verstellbare Querschraube eine Justierung in den drei Raumrichtungen vorgenommen werden. Neben der Verhinderung der Überkompensationen der CO_2 - und H_2O -Rotationsbanden sind mit der Kompensationszelle noch weitere Problemlösungen möglich. Es kann damit eine Kompensation der Rotationsschwingungsspektren des Adsorptivgases selbst erreicht werden. Damit ist die infrarotspektroskopische Vermessung von Adsorptionssystemen bei hohen Drucken möglich. Dazu stellt die Kompensationszelle selbst eine Meßzelle für Messungen an Adsorbentien bei Raumtemperatur dar (z. B. Si-Einkristallscheiben).

Die Justierung im Infrarotgitterspektrometer erfolgt so, daß zuerst die Meßzelle auf maximale Transmission justiert wird, und dann die Kompensationszelle auf minimale Transmission. Die Justierungen werden bei 4000 cm^{-1} ausgeführt, wo noch keine atmosphärischen Absorber stören. Das IR-Spektrum der Zelle von 4000 cm^{-1} bis 200 cm^{-1} ist in Abb. 19 dargestellt.

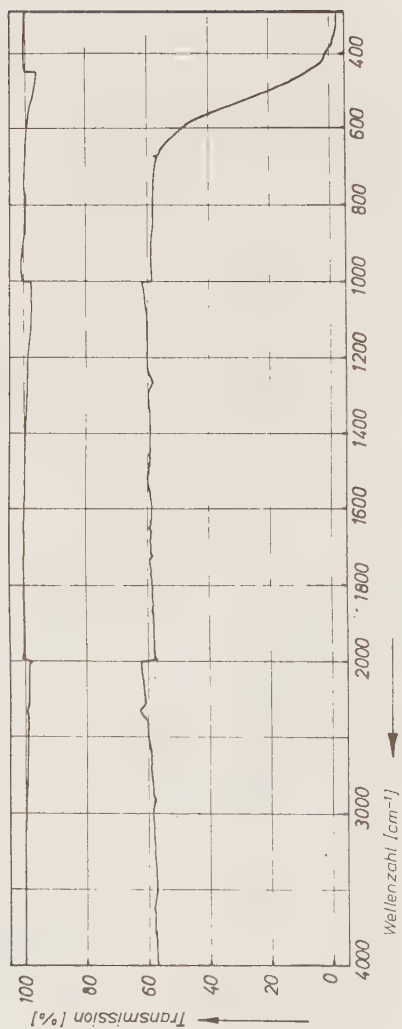


Abb. 19: Infrarotspektrum der Kompensationszelle bei $5 \cdot 10^{-6}$ mbar mit KBr-Fenster und einem NaCl-Substrat in der Probenhalternachbildung. Oben 100 % Linie.

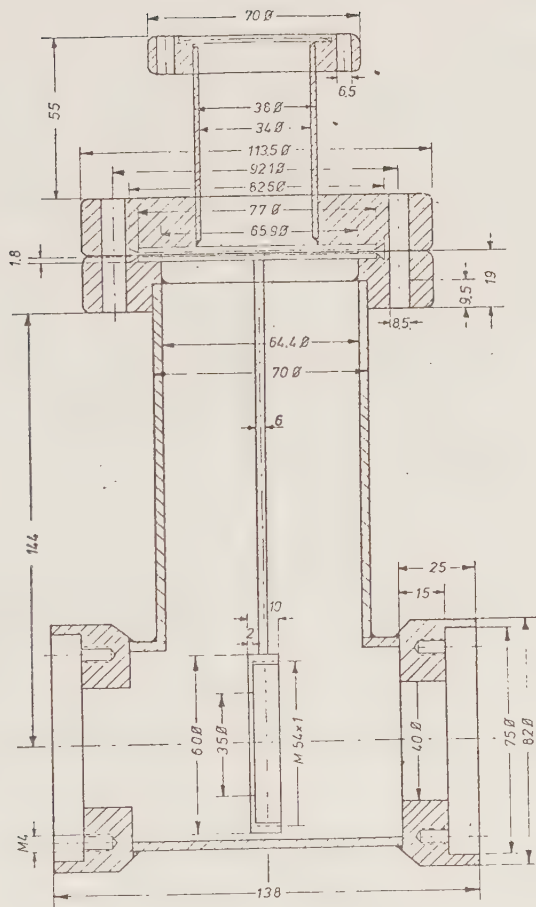


Abb. 20: Schnitt durch die Kompensationszelle mit Probenhalter-
nachbildung (Maße in mm)

2.3. Pumpstände

2.3.1. Metallsysteme

Das Blockschema des Metallpumpstandes mit UHV-Kryostat und spektroskopischer Zelle ist in Abb. 21 dargestellt. Gegenüber dem früheren Aufbau²⁷⁾ wurde er um ein separat mit einer Öl-Diffusionspumpe auspumpbares und ausheizbares Dosierteil erweitert. Das benötigte Baffle wurde, wie auch der UHV Kryostat und UHV Pumpstand, von den Institutswerkstätten gebaut. Ein Wechsel der Adsorptivvorratskolben des Dosierteils, der bisher ein Belüften und Ausheizen der Gesamtapparatur erforderte, ist damit mit geringem Aufwand während eines Tieftemperaturadsorptionsversuches möglich. Weiterhin kann entweder eine Vorbelegung mit dem Adsorptiv A und nachfolgender Belegung mit Adsorptiv B ausgeführt werden oder eine entsprechende Gasmischung vor Zugabe hergestellt werden, z. B. für Isotopenmischungen des Adsorptivs. Das Volumen des Mischteils wurde klein gehalten (100 ml). Der Druck kann sowohl im UHV-Bereich als auch im Grobvakuumbereich vermessen werden.

Bereits mit einem Ausheizzyklus können bei Beachtung der einzustellenden Temperaturgradienten (siehe 2.2.1.2.) Drucke im unteren 10^{-10} mbar Bereich erhalten werden. Die Restgasanalyse (siehe Abb. 17) ergibt ein kohlenwasserstofffreies UHV. Der eingesetzte Faraday-Cup arbeitet an der Grenze der Nachweisempfindlichkeit.

In den Erläuterungen zu Abb. 21 sind die Komponenten des Metallpumpstandes aufgeführt.

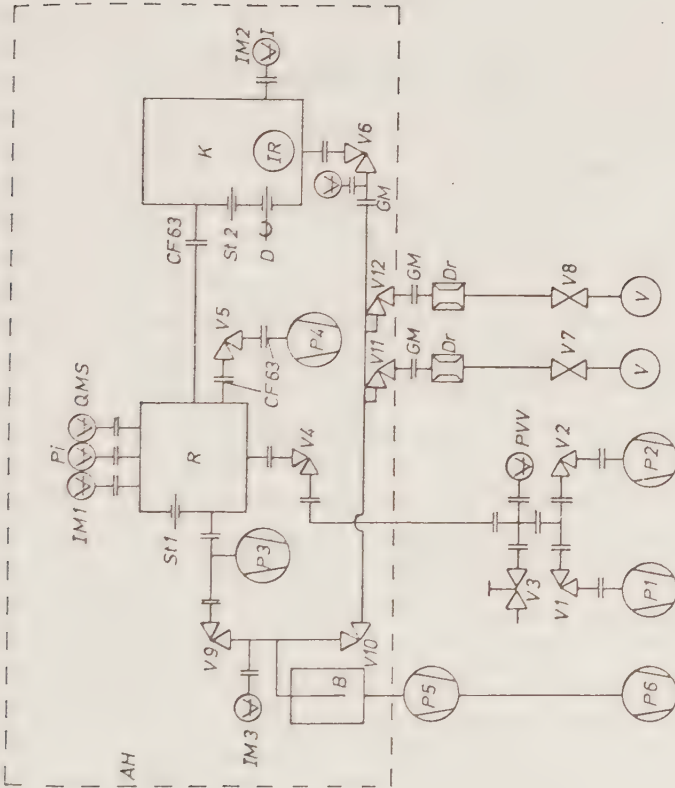


Abb. 21: Blockschema des UHV-Metallpumpstandes mit UHV-Kryostat und spektroskopischer Zelle

Erläuterungen zu Abb. 21

— —	Conflat-Flansch CF 35; sonst dazugeschrieben CF 63 oder CF 16
IR	UHV-Fenster für IR, sichtbare Strahlung, IR-lasertauglich
P1, P2	Adsorptionspumpe aus Aluminium, Fa. Varian, Molekularsieb Typ Linde 5 A (5 Å Porendurchmesser)
V1, V2	Federbalg-Rechteckventil, Viton-gedichtet, drehbare CF, Fa. Varian
PVV	Wärmeleitungs-Vakuummeter, Thermoelement, Typ NCR 531, Fa. Varian
PUHV	Wärmeleitungs-Vakuummeter, Thermoelement, PIR 2 mit PVG 4, Fa. Vacuum Generators
V3	Belüftungsventil, NW13, Viton-gedichtet, Fa. Varian
V4	UHV-Ganzmetall-Eckventil mit drehbarem CF, ausheizbar bis 723 K, Fa. Varian
R	UHV-Rezipient (Anoxin 2, Werkstoff-Nr. 4541) mit 8 CF-Anschlußflanschen, Eigenbau ⁷⁾
P3	Titansublimationspumpe, Fa. Varian
St1-2	CF 63 - CF 35 Eigenbau ⁷⁾ , mit 7 - 4 eingeschweißten Stromdurchführungen CM 12/1/0 der Fa. Leybold-Heraeus
IM	Ionisationsvakuummeter IM 41, Fa. Leybold-Heraeus
QMS	Quadrupolmassenspektrometer Quadruvac Q 200, Meßkopf mit "Faraday-Cup", Fa. Leybold Heraeus
V5	UHV-Ganzmetall-Eckventil mit nicht drehbarem CF 63, ausheizbar bis 723 K, Fa. Varian
P4	Ionenzerstäuberpumpe, IZ 80 Triode, CF 63-Anschlußflansch, Fa. Leybold-Heraeus
K	UHV-Heliumkryostat mit Adsorptions- und Infrarotzelle aus Anoxin 2, Eigenbau
D	mechanische UHV-Drehdurchführung auf CF 16-Flansch, ausheizbar bis 573 K, Fa. Varian

V6	UHV-Dosierventil, Saphirdichtung, heizbar bis 723 K, kleinster Einlaß $1,33 \times 10^{-8} \text{ Pa l s}^{-1}$, Fa. Varian
GM	Glas-Metall-Übergang mit CF 16, Kovar auf Duranglas 50
Dr	Kapillardrossel (Duran 50) als Splitterschutz für V6
V7, V8	Trümmerventil aus Duranglas 50
V	Glasvorratskolben aus Duranglas 50, $V = 1000 \text{ cm}^3$
AH	Ausheizkasten aus Aluminiumblech, separater Ausheizkasten für Dosierteil, Innenwände Asbest, Eigenbau
V9	UHV-Ganzmetall Eckventil mit drehbarem CF 35, ausheizbar bis 723 K, Fa. Varian
IM 3	Ionisationsmanometer IM 41, Fa. Leybold-Heraeus
B	Baffle, flüssig Stickstoff gekühlt, Edelstahl, Eigenbau
P5	Öldiffusionspumpe, Balzers 170 UHV
P6	2stufige Drehschieberpumpe, Leybold-Heraeus, S 2
V11/12	UHV-Dosierventil, Saphirdichtung, heizbar bis 723 K, kleinster Einlaß $1,33 \times 10^{-8} \text{ Pa l s}^{-1}$, Fa. Varian
Pi	Wärmeleitungs-Vakuummeter, Thermoelement, PIR 2 mit PVG 4, Fa. Vacuum Generators

2.3.2. Glasapparatur

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Glaspumpstand für Untersuchungen in ultrahochvakuumsauberen Adsorptionszellen aufgebaut. Es konnten die Erfahrungen des Arbeitskreises von Prof. Wedler und der Institutswerkstätten voll genutzt werden. Es lag ein Entwurf von Stammberger vor, der erstmals Infrarot-Emissionsmessungen, induziert durch Adsorption bzw. Desorption in einer Glaszelle, ausführte³⁰⁾. Eingesetzt wurde er hier zur Vorbereitung der Metalladsorbentien Nickel und Eisen für die Infrarotkryospektroskopischen Untersuchungen. Es wurden Vorfilme abgedampft bzw. Reduktionen in Wasserstoffatmosphäre ausgeführt.

Der Glaspumpstand hat 3 Quecksilberdiffusionspumpen, von denen eine als Vorpumpe und die anderen parallel geschaltet werden. Das Blockschema der Apparatur ist in Abb. 22 zu sehen. Die Zugabe des Adsorptivs kann sowohl aus Ampullen über Trümmerventile als auch über ein Leakvalve erfolgen. Wasserstoff als Reduktionsmittel und Adsorptiv kann über ein Palladiumröhrchen zugegeben werden. Zur Analyse des Restgases kann ein Quadrupolmassenspektrometermeßkopf montiert werden.

Der Stromlaufplan mit den zum Betrieb nötigen Sicherheitsschaltungen ist in Abb. 23a dargestellt.

Die Kraftstromversorgung Erde, MP, R, S, T erfolgt durch Einstecken des Steckers. Es leuchtet die gelbe Lampe Taster "Aus" auf. Es kann der Motorschutzschalter zum Betrieb der Ölpumpe betätigt werden.

Die Steckdosen U1, U2 und U3 sind auf Phase R für 220 V eingeschaltet. Erst nach Erreichen von Vakuum (30 Torr) kann die Stromversorgung für die Diffusionspumpen und Ausheizvorrichtungen eingeschaltet werden. Dazu muß der Schalter Überbrückung "Ein" geschaltet werden. Kontrolle durch die rote Lampe "Ein".

Es wird die Schutzschaltung Wasserrückführung (Waage) überbrückt. Durch Taster "Ein" zieht der Schütz an (Schützspule a - b). Zur Kontrolle erlischt die gelbe Lampe und die grüne Kontrolllampe für Taster "Ein" leuchtet auf.

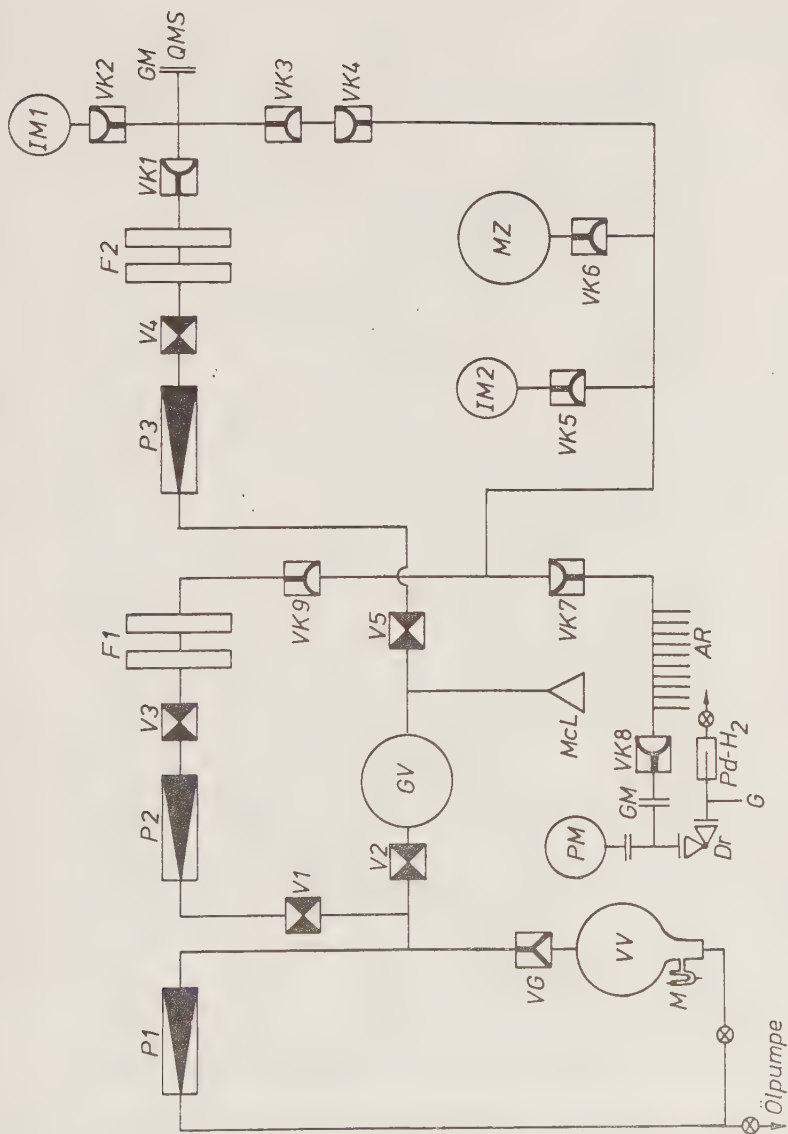


Abb. 22: Blockschema des UHV-Glaspumpstandes

Erläuterungen zu Abb. 22:

⊗	Beuteldurchgangshahn
VV	Vorvakuumvorratskolben
M	Quecksilbermanometer
VG	Quecksilbergedichtetes Glockenventil
P 1,2,3	Quecksilberdiffusionspumpen
GV	Gasvorratskolben
F 1,2	Kühlfallen
V 1,2,3,4,5	Quecksilberstandventile, nur bei kalter Apparatur zu schließen
McL	McLeod Manometer
Pir	Pirani Manometer
VK 2,3,4,5,6	Kugelschliffventile
VK 1,9	Kugelschliffventile, heiß bedienbar
IM 1,2	Ionisationsmanometer
GM	Glasmittelübergang
QMS	Quadrupolmassenspektrometer
MZ	Meßzelle
Dr	Leak-valve (Drosselventil)
AR	Ampullen Rechen
G	Glaskolben
Pd-H ₂	Palladiumröhrchen zur Wasserstoffentwicklung

Jetzt fließt Kühlwasser und nach Ansprechen der Wasserrückführungssicherung (Waage) muß der Überbrückungsschalter ausgeschaltet werden (rote Kontrollampe erlischt). Die Stromzufuhr für die Quecksilberdiffusionspumpen 1 - 3, die über die Schalter D 1, D 2 und D 3 geschaltet werden und für die Ausheizvorrichtungen, die über H 1, H 2, H 3, H 4, H 5 und H 6 geschaltet werden, sowie für die 3 mal 5 Schukosteckdosen, geschaltet über S 1, S 2 und S 3, ist somit gegeben.

Sowohl die Vorvakuum- als auch die Fußbodensicherung sind immer aktiviert, die Wasserabflußsicherung (Waage) dagegen kann wie oben geschildert überbrückt werden. Der Überbrückungsschalter muß bei Vakuumbetrieb immer offen sein.

Bei Ansprechen jeder dieser angeführten Sicherungen schaltet der Schütz ab

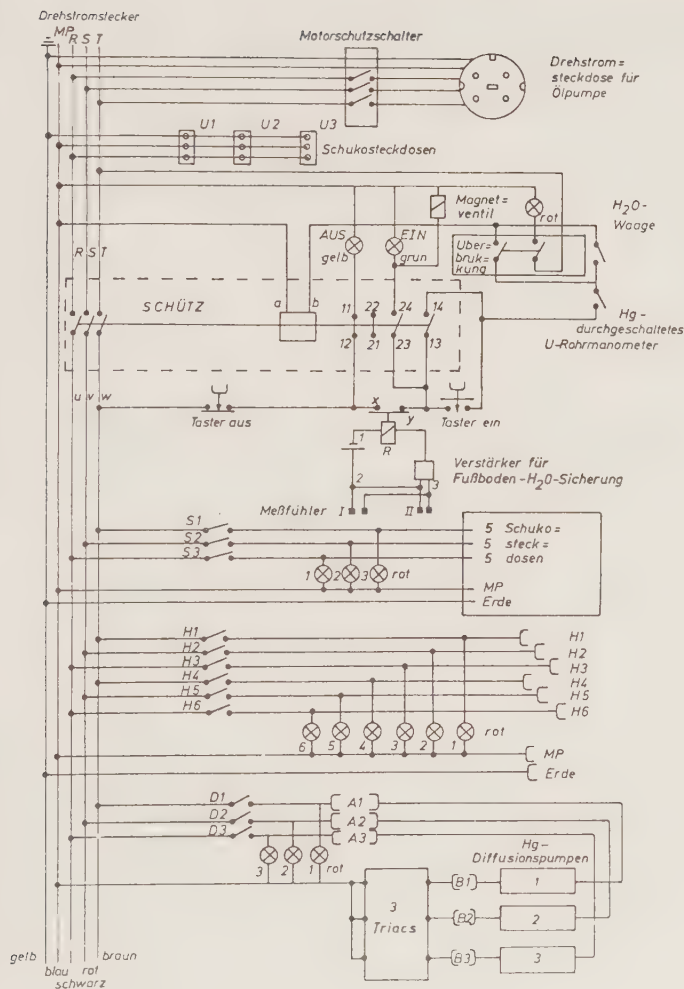


Abb. 23a: Stromlaufplan zur elektrischen Versorgung des UHV-Glaspumpstandes

und damit sind unterbrochen: Wasserzufuhr, Stromzufuhr für die Diffusionspumpen, Ausheizvorrichtungen und die Steckdosen S 1, S 2 und S 3.

Die elektrische Inbetriebnahme geschieht in der Reihenfolge:

- Drehstromstecker in die Stromversorgung
- Wasserhahn aufdrehen
- Schutzschalter Ölpumpe "Ein"
- Vorvakuum
- Überbrückung "Ein"
- Taster "Ein"
- Überbrückung "Aus" wenn H_2O Waage Ein
- Diffusionspumpen "Ein"
- Ausheizen "Ein"

Zur Wassersicherung des Fußbodens wird üblicherweise eine Kochsalzmischung benutzt, die leitend wird, wenn Wasser als Lösungsmittel wirkt. Da aber erfahrungsgemäß diese Methode zu unsicher ist, wurde eine Verstärkung gebaut, die ohne Kochsalz auskommt und den sehr schwachen Strom, der bei Wasseranfall zwischen zwei Meßkontakten (I, II) fließt, verstärkt. Das Relais R unterbricht in diesem Fall den Schützstromkreis. Damit wird durch das Magnetventil die Wasserzuführung abgesperrt und die gesamte Stromversorgung für die Diffusionspumpen, Ausheizungen und Schukosteckdosen unterbrochen. Die Auslegung erfolgt sowohl im Quecksilber-Schutzkasten (I) als auch auf dem Fußboden (II) ³¹⁾.

Zum Schaltplan siehe bitte Abb. 23b.

Die Stromverstärkung wird durch zwei hintereinandergeschaltete Transistoren BC 109 erreicht. Zur Anpassung wurden zwei Widerstände (Schutz, 68 K , 1,8 K) benutzt. Zur Vermeidung von Fehlschaltungen durch elektromagnetische Fremdeinflüsse ist ein Kondensator (1,5 nF) zum Eingang parallel geschaltet. Eine Überprüfung der Schutzschaltung ist wegen der möglichen Selbstentladung der Batterie von Zeit zu Zeit vorzunehmen.

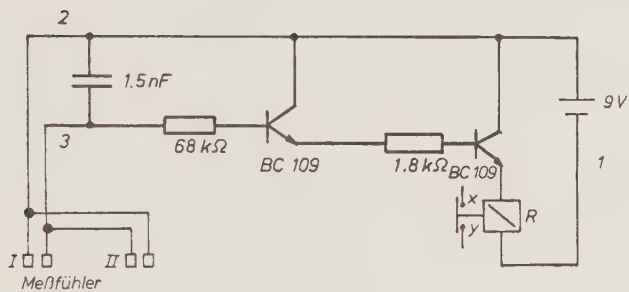


Abb. 23b: Schaltplan der Fußbodensicherung mit Meßfühler I, II

3. Tieftemperaturadsorption unter Ultrahochvakuum in den Systemen CO-NaCl, CO-Nickel und SO₂-CsCl

3.1. Adsorption von CO an NaCl-Adsorbentien

Die Adsorption von Kohlenmonoxid an Alkalihalogeniden verursacht, wie bereits bekannt (siehe bitte 1.1.) ^{35, 6, 7, 27)}, eine Verschiebung der inneren Molekülfrequenzen des freien Gases um 19 cm^{-1} nach höheren Wellenzahlen bei verschwindender Belegung. Die bei $(90 \leq T \leq 40)\text{ K}$ beobachtbare Frequenz ist bei gleicher Bedeckung temperaturunabhängig. Mit wachsender Belegung vermindert sich die Wellenzahl der Adsorptionsphase um maximal 9 cm^{-1} auf 2153 cm^{-1} in Richtung der Gasfrequenz.

Bei Annahme einer linearen Beziehung zwischen integraler Extinktion und Belegung konnte die isostere Adsorptionswärme von CO an NaCl-Film zu $(16 \pm 1,6)\text{ kJ/mol}$ bei einer Belegung $\theta = \theta_{\text{max}}/2$ bestimmt werden ²⁷⁾.

Bei Temperaturen des flüssigen Heliums läuft die CO Adsorption nach einem Tieftemperaturadsorptionsmechanismus über Übergangsphasen ab, der in 3.1.1.4. behandelt wird.

Substanzen

Es werden NaCl Adsorbentien in Form von an Luft gespaltenen Einkristall (100)-Flächen und NaCl-Filme, die unter Ultrahochvakuum hergestellt wurden, für die hier auszuführenden CO-Tieftemperaturadsorptionen benutzt. Die Charakterisierung der Spaltflächen bezüglich der kristallographischen Flächen ist durch Herstellerangaben ³⁸⁾ und röntgendiffraktometrische Untersuchungen ³⁹⁾ gesichert. Die von der Fa. K. Korth, Kiel, bezogenen NaCl- und KBr-Einkristalle sind nach dem Verfahren von Nacken-Kyropoulos in offenen TiegeIn, zu denen feuchte Luft Zutritt hat, gezüchtet worden. Dies bringt den Einbau von Wasser in den Kristallen mit sich. Die hier als Infrarotfenster eingesetzten CsJ-Einkristalle werden unter Schutzgas gezüchtet, wodurch sowohl die Bildung von Jodat als auch der Einbau von Wasser verhindert wird. Jedoch wachsen die CsJ-Einkristalle mit unbekannter kristallographischer Orientierung nach dem Stockbarger-Bridgeman Verfahren. Die Oberflächenstruktur der NaCl-Substrate konnte durch TEM Aufnahmen abgeschätzt werden. Danach besitzt die (100)-Spaltfläche gegenüber der optisch polierten eine um Größenordnungen geringere Rauigkeit, wie

den Abbildungen 37 a und b zu entnehmen ist.

Friedenberg und Shapira³⁴⁾ charakterisierten NaCl-Salzfilme, hergestellt unter ähnlichen Bedingungen wie die hier gegebenen ($P_{\text{Basis}} = 5 \times 10^{-10}$ mbar; $P_{\text{Aufdampfen}} = 1 \times 10^{-8}$ mbar; Raumtemperatur; auf (111) Mica-Spaltfläche), mittels RHEED als epitaktische monokristalline Filme. Auger-Elektronenspektren frisch hergestellter Filme zeigten keine Oberflächenverunreinigung.

Die IR-Basislinie der unbelegten, auf NaCl(100)-Spaltflächensubstrat aufgedampften Salzfilme (siehe Abb. 24 a - c) zeigte keine Oberflächenvorbelastungen mit z. B. H_2O , CO_2 oder CO an. Zudem konnten diese Filme bei Drucken hergestellt werden, die im Gegensatz zu den Arbeiten von Friedenberg und Shapira eine Größenordnung günstiger waren (ca. 1×10^{-9} mbar; auf 77 K eingekühlte Außentanks, Vorfilmbdampfung bereits während des Ausheizens der Gesamtapparatur in zurückgezogener Stellung des Verdampfers). Quadrupolmassenspektren des Restgases während der Salzfilmherstellung ergaben gegenüber dem Basisspektrum ein geringfügiges Anwachsen des H_2 - und CO-Partialdrucke (dunkle Rotglut der Wolframwendeln). Die Aufdampfzeit betrug je nach Filmdicke bis zu 4 h. Angezeigt wurde die Existenz der Filme, die mit bloßem Auge nicht sichtbar sind (Ausnahmen möglich), durch Erhöhung der Transmission auf Grund Erniedrigung der Reflexion der Spaltflächensubstrate und durch die mit einer Wolframlampe bei günstigem Lichteinfall erkennbaren Interferenzringe (Newtonsche Beugungsringe), aus denen die Filmdicke abgeschätzt werden kann. Ist N die Zahl der Interferenzringe und n_0 der Brechungsindex der Probe bei der Wellenzahl ν_0 des Lichtes (möglichst nahes IR), so ergibt sich die Filmdicke d eines dünnen Filmes auf einem Substrat⁴⁰⁾ nach $d = \frac{N}{2 \cdot n_0 \cdot \nu_0}$. Setzt man mit $n_0 = 1,5$ (NaCl) und $\nu_0 = 2 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ (W-Lampe) die beobachtete Anzahl $N = 6$ nach 4 h Aufdampfen in die Formel ein, so errechnet sich eine Schichtdicke der unter diesen Bedingungen epitaktischen NaCl(100)-Filme in der Größenordnung von 10000 Å.

Das Adsorptiv Kohlenmonoxid (Reinheit 99,997 %, Fa. Linde) wird unter Hochvakuum (1×10^{-6} mbar) in Ampullen umgefüllt, die an das Dosierteil der Apparatur angeschmolzen werden und über ein Trümmer- und Leckventil regulierbar sind. Bei einer Füllmenge von 200 mbar liegt der Anteil an Verunreinigung durch die Umfüllung 3 Größenordnungen unter der Verunreinigung des hochreinen Abfüllgases selbst.

Ausführung

Die Ausführung der Tieftemperaturadsorption unter statischen Bedingungen (Abschalten der Ionengetterpumpe durch Schließen des Hauptventils) und Kryospektroskopie gliedert sich im allgemeinen in die folgenden Arbeitsgänge: Herstellung des Ultrahochvakuums; Vorfilmbdampfung; Außentankeinkühlung; Justierung im Gitterspektralphotometer; Filmaufdampfung; Einkühlung des Innentanks; IR-Basislinien; Restgasanalyse (Quadrupolmassenspektrometer); Adsorptivzugabe, IR-Absorptionsspektren, simultan Restgasanalyse; Desorption, IR-Absorptionsspektren, simultan Restgasanalyse. Die Reihenfolge kann aus gegebenem Anlaß verändert werden.

In den folgenden Kapiteln wird über die Tieftemperaturadsorption von CO-NaCl(100)-Film und CO-NaCl(100)-Spaltfläche berichtet. Durch das neu entwickelte IR-Fenstersystem konnte der Infrarotnachweis durch Erhöhung der apparenten Transmission auf maximal 40 % und durch Kompensation des Vergleichsstrahles gegenüber den früheren Verhältnissen verbessert werden. An NaCl(100)-Film konnten die Bestimmung der isosteren Adsorptionswärme aus Isothermen unter Heranziehung von verschiedenen optischen Größen als der zur Belegung proportionalen Größe ausgeführt und die in der Diplomarbeit gemachten Aussagen bestätigt und erweitert werden. Der bei Temperaturen des flüssigen Heliums zu beobachtende Tieftemperaturmechanismus der CO Adsorption an NaCl-Film wurde durch weitere Experimente erforscht und zu deuten versucht. Es werden Aussagen über die Hinderung der Adsorption und über die Behinderung der Oberflächenbeweglichkeit gemacht.

3.1.1. CO-NaCl-Film auf NaCl(100)-Spaltfläche

3.1.1.1. Infrarotabsorption

Der NaCl-Film wurde auf NaCl(100)-Substrat bei 1×10^{-9} mbar Gesamtdruck innerhalb von 3 Stunden bei einer Substrattemperatur von 77 K aufgedampft. Dazu wurde bei 0,4 A und 15 V ein mit NaCl gefüllter Knudsen-Verdampfer aus Quarzglas betrieben. Nach 24-stündigem Tempern bei 77 K wurde bei $T = 64$ K Kohlenmonoxid adsorbiert und desorbiert (siehe dazu Spektrum 25 a). Diese Temperatur wurde durch Abpumpen von flüssigem Stickstoff erreicht. Der dabei entstehende feste Stickstoff hielt für einen Zeitraum

von 3 Stunden die Temperatur am Probenhalter und an der Probe bei 64 K.

In Abb. 24 a sind die Infrarotabsorptionen bei Kohlenmonoxidadsorption und -desorption bei $T = 90$ K gezeigt. Dazu wurde flüssiger Sauerstoff zur Kühlung der Probe verwendet.

In Abb. 24 b sind die Infrarotabsorptionen bei Kohlenmonoxidadsorption und -desorption bei $T = 77$ K dargestellt. Kühlmittel ist flüssiger Stickstoff.

In Abb. 24 c und auszugsweise in Abb. 25 b sind die Infrarotabsorptionen bei Kohlenmonoxidadsorption und -desorption bei $T = 64$ K dargestellt. Diese Reihenfolge der Tieftemperaturadsorption bei $T = 90$ K, $T = 77$ K und $T = 64$ K ist gewählt worden, um sicherzustellen, daß die Filmeigenschaften konstant bleiben. Ein Beweis dieser Annahme ist durch die Reproduzierbarkeit der Infrarotabsorptionen bei $T = 64$ K innerhalb von 96 Stunden nach Adsorptionszyklen bei $T = 90$ K und $T = 77$ K und Erwärmung auf 110 K für einige Minuten gegeben (siehe hierzu Abb. 25 a und 25 b).

Gleichzeitig mit den Infrarotmessungen wurde eine Analyse des Restgases mittels Quadrupolmassenspektroskopie durchgeführt. Die in den Abbildungen angegebenen Partialdrucke wurden aus den jeweiligen Massenspektren und den gemessenen Gesamtdrücken im Ionisationsmanometer errechnet.

Das bei unseren Messungen verwendete Massenspektrometer Q 200 der Firma Leybold-Heraeus kompensiert den bei Massenspektrometern üblicherweise auftretenden Einfluß der Transmissionsänderung bei höheren Massen elektronisch, wenn die Betriebsart Empfindlichkeit $E =$ konstant gewählt wird.

Unter Voraussetzung der hier infolge der günstigen Geometrie wahrscheinlich gegebenen Tatsache, daß die Restgaszusammensetzung im Quadrupolmassenspektrometer identisch mit der im Ionisationsmanometer ist, wurde eine Formel entwickelt, wonach die in den Abbildungen gegebenen Partialdrucke bestimmt wurden.

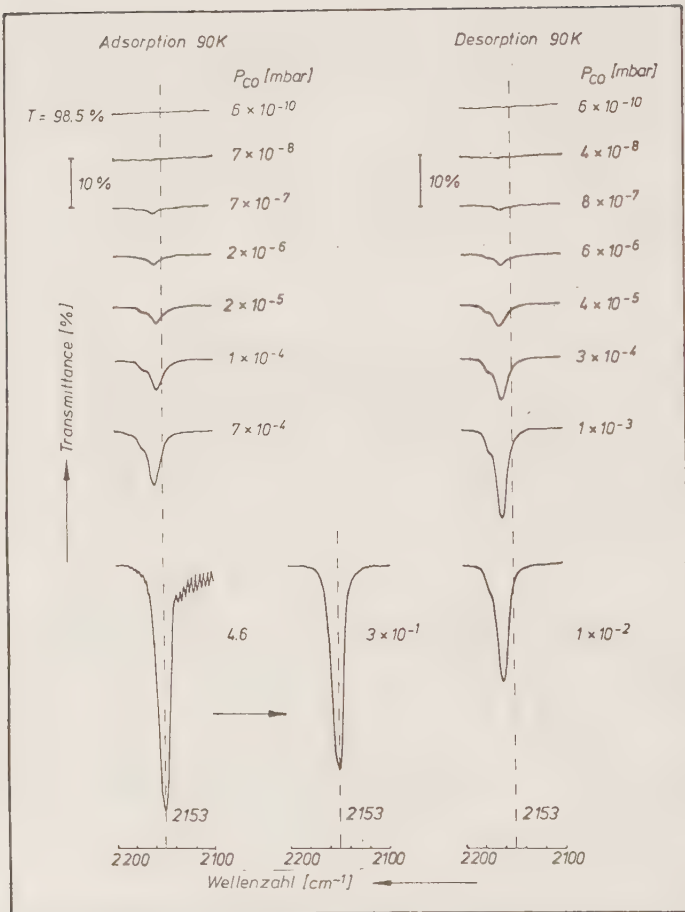


Abb. 24 a: Infrarotabsorption durch das Adsorptionssystem $\sigma\text{-CO-NaCl}$ (Film) bei $T = 90\text{ K}$; --- = Frequenz bei Maximalbelegung 2153 cm^{-1}

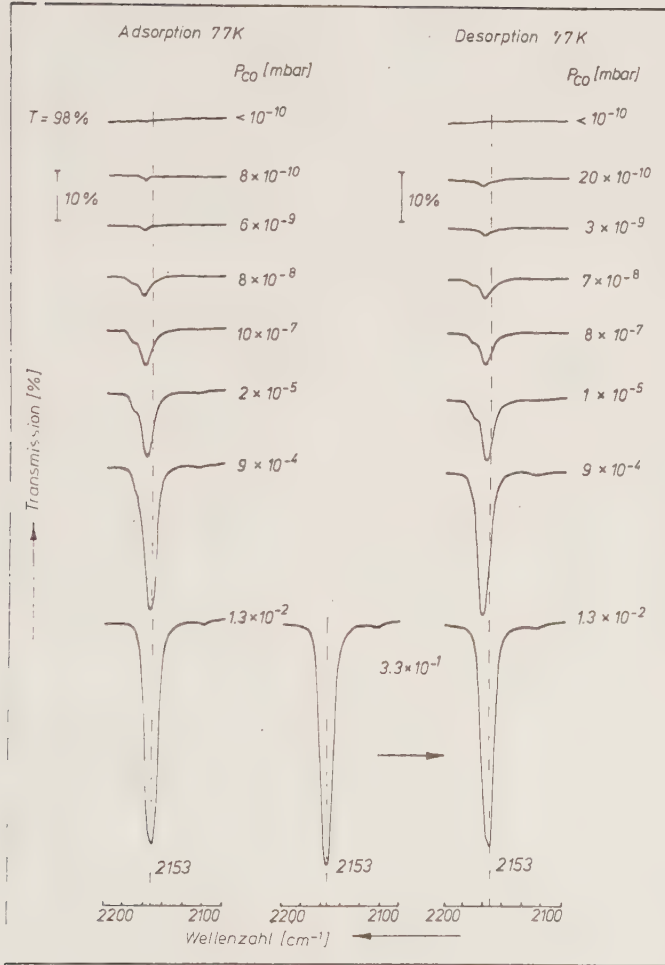


Abb. 24 b: Infrarotabsorption durch das Adsorptionssystem σ -CO-NaCl(Film) bei $T = 77$ K; --- = Frequenz bei Maximalbelegung 2153 cm^{-1}

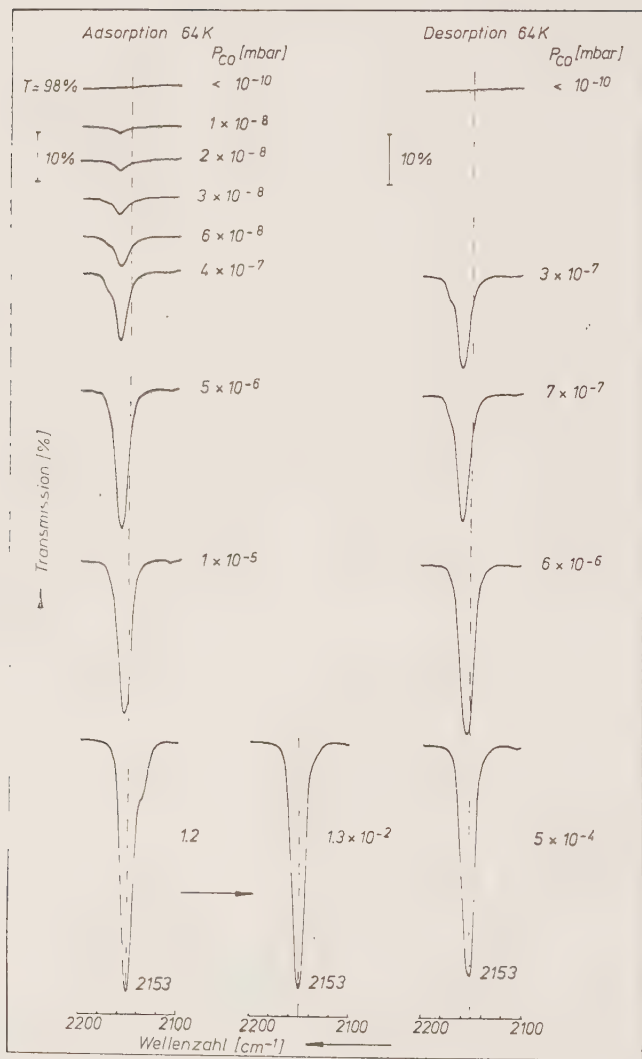


Abb. 24 c: Infrarotabsorption durch das Adsorptionssystem σ -CO-NaCl(Film)
bei $T = 64$ K; --- = Frequenz bei Maximalbelegung 2153 cm^{-1}

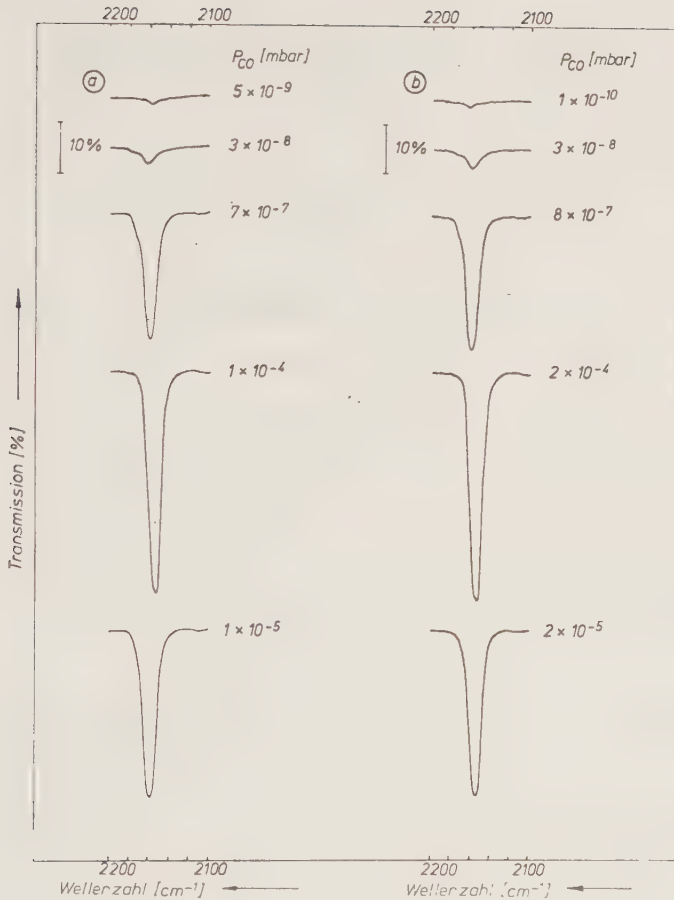


Abb. 25: Reproduzierbarkeit der Infrarotabsorption durch das Adsorptionssystem σ -CO-NaCl(Film) bei $T = 64$ K.

- a) Nach 3stündiger Filmherstellung bei 77 K und 1×10^{-9} mbar Gesamtdruck und anschließendem 24stündigem Tempern bei 77 K und 7×10^{-10} mbar
- b) 96 Stunden später nach Adsorptionszyklen bei $T = 90$ K, $T = 77$ K und Erwärmung für einige Minuten auf 110 K

$$P_i = \frac{P_{IM \text{ ges.}}}{\sum_i \frac{n_{IM}}{i_i}} \cdot \frac{n_{IM}}{i_i} \cdot f_i \cdot \frac{i_i^Q \cdot f_i}{\sum_i \frac{n_Q}{i_i} \cdot f_i} \quad (6)$$

$$\text{mit } \frac{n_{IM}}{i_i} = c \cdot \frac{n_Q}{i_i} \quad \text{so da\ss} \quad \frac{n_{IM}}{\sum_i \frac{n_{IM}}{i_i}} = \frac{n_Q}{\sum_i \frac{n_Q}{i_i}} \quad (7)$$

wobei $c \approx 2$ nach Relativ-Eichungen von Q 200 gegen IM 41 ($i = C0$)

(6) und (7) ergeben

$$P_i = P_{IM \text{ ges.}} \cdot \frac{n_Q}{i_i} \cdot f_i \cdot \frac{c}{\sum_i \frac{n_{IM}}{i_i}} \quad (8)$$

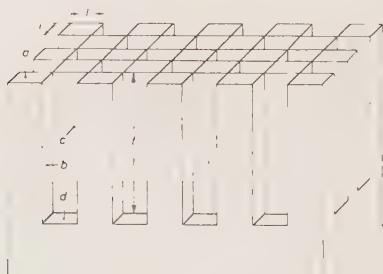
mit (7)

$$P_i = P_{IM \text{ ges.}} \cdot \frac{i_i^Q \cdot f_i}{\sum_i \frac{n_Q}{i_i} \cdot f_i} \quad (9 \text{ a})$$

$$P_i = P_{IM \text{ ges.}} \cdot \frac{\sum_{j=1}^m \frac{n_{ij}^Q \cdot f_{ij}}{i_{ij}}}{\sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^n \frac{n_{ij}^Q}{i_{ij}}} \quad (9 \text{ b})$$

j ist der Index des j -ten Fragments der Molekülsorte i , m ist die Anzahl der Fragmente von i . Aus den Massenspektren wurde nach Formel (9) der Ionenstrom für Kohlenmonoxid, der die Summe der Fragmentationenströme darstellt, entnommen, mit dem Ionisierungsquerschnittskorrekturfaktor $f_i = 0.92$ multipliziert und durch die Summe aller Ionenströme dividiert. Die erhaltene Größe wurde mit dem Wert des während der Aufnahme des Massenspektrums am Ionisationsmanometer abgelesenen Gesamtdrucks nach Umrechnung in mbar multipliziert. Bei höheren Drucken ($\approx 10^{-5}$ mbar) wurde der Kohlenmonoxid-Partialdruck dem jeweils herrschenden Gesamtdruck gleichgesetzt. Diese Druckangaben wurden im folgenden zur Bestimmung der Adsorptionswärme aus Infrarotmessungen (Absorptionen und Frequenzen) herangezogen.

Aus der Extinktion im Absorptionsmaximum bei gleicher maximaler Belegung bei $T = 64 \text{ K}$, 77 K und 90 K soll die Anzahl der CO-Absorber berechnet werden. Benutzt wird der Extinktionskoeffizient ϵ für CO, adsorbiert an ZnO, der zu $5,5 \times 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ Molekül}^{-1}$ bestimmt wurde ⁴¹). Die vom Lichtweg durchstrahlte Fläche wird auf 1 cm^2 geschätzt. Die Infrarotabsorption von 47 % bei Vollbelegung ergibt sich aus 2 Flächen vollbelegten NaCl-Films (siehe Abb. 15, Aufdampfposition). Mit Hilfe des Lambert-Beerschen Gesetzes $E = \epsilon \times n$, wobei n die Zahl der Absorber im Lichtweg pro cm^2 Lichtquerschnitt ist, ergibt sich für $n = 5 \times 10^{16} \text{ Moleküle} \times \text{cm}^{-2}$. Pro Fläche entsprechend ca. $2,5 \times 10^{16} \text{ Moleküle} \times \text{cm}^{-2}$. Für die Adsorptionslage CO, "stehend" über einem Na^+ -Ion (2 CO Moleküle pro Einheitszelle, zweidimensional) bzw. "liegend" zwischen Na^+ -Ionen längs der Zellendiagonalen (4 Moleküle pro Einheitszelle, zweidimensional), beträgt die Anzahl für eine Monoschicht adsorbierter CO-Moleküle ca. $6,3 \times 10^{14}$ bzw. ca. $1,2 \times 10^{15}$ Moleküle pro cm^2 . Nach dieser Rechnung ergeben sich Werte von ca. 40 bzw. 20 Monoschichten. Wahrscheinlicher ist die Annahme einer "Oberflächenrauhigkeit" von 40 bzw. 20, d. h. 1 cm^2 Lichtquerschnitt ist nicht identisch mit 1 cm^2 Adsorbensoberfläche. Die effektive Oberflächenvergrößerung entsteht durch eine Filmoberflächenrauhigkeit, für die ein Modell in Form von rechteckigen Kristalliten der Tiefe t und der Fläche l^2 dargestellt ist:



Auf Grund der in 1.1. dargelegten Bemerkungen zur IR-Aktivität adsorbierter Spezies und der Ergebnisse an der an Luft gespaltenen NaCl(100) Fläche

(siehe 3.1.2.) muß angenommen werden, daß nur die jeweils an den Innenseitenflächen (010 und 001, Platz b und c) der Kristallite adsorbierten CO Moleküle nachweisbar sind, d. h. die mit 0° Einfallswinkel zum einfallenden Lichtstrahl orientierten CO Moleküle (Platz a und d) werden als infrarotspektroskopisch nicht nachweisbar adsorbiert angenommen.

Es sei A_{eff} die effektive Oberfläche der vom Lichtquerschnitt erfaßten Oberfläche A

$$\frac{A_{\text{eff}}}{A} = \frac{n \cdot 4 \cdot l \cdot t}{2 \cdot n \cdot l^2} = \frac{2 \cdot t}{l}$$

wobei n die Zahl der Poren, l die Kantenlänge und t die Tiefe der Poren in dem oben dargestellten Modell bedeuten. Bei einer Rauigkeit von 40 bzw. 20 ist das Verhältnis zwischen Porentiefe t und Kantenlänge l mit 20 bzw. 10 gegeben. Diese Abschätzungen sind durch die gegebene Möglichkeit von Mehrfachabsorption (innere Reflexion) in den Poren des Salzfilms sehr unsicher.

Die in Abb. 24 a - c und in Abb. 25 dargestellten Transmissionsspektren wurden durch on-line Kopplung eines Mittelwertbildners (siehe 3.1.2.1.) gespeichert. Durch diese Anschlußmöglichkeit kann jedoch das Zweitschreibersystem der Fa. Perkin Elmer nicht mehr eingesetzt werden. Zur Darstellung der Extinktionsspektren mußten die on-line gespeicherten Transmissionsspektren off-line analog invertiert und logarithmiert werden (Inverter und Logarithmierer sind Eigenbau des Arbeitskreises von Prof. Jaenicke), da mit dem "signalaverager" 1074 (Nicolet Instruments) zwar invertiert, jedoch nicht logarithmiert werden kann.

In Abb. 26 a und b sind beispielhaft die Infrarotabsorptionen durch σ -CO-NaCl Film bei 77 K in Extinktion (off-line) dargestellt. Aus den Spektren bei kleinen Belegungen ist deutlich eine Schulter bei 2170 cm^{-1} erkennbar, die mit wachsender Belegung in die Hauptbande eingeht. Die Schulter, erstmals von Gevirczman et al.³⁵⁾ erwähnt, deutet auf mögliches Vorliegen zweier verschieden gebundener Spezies hin und wird bei dem hier untersuchten Temperaturbereich (64 - 90) K in gleichem Intensitätsverhältnis zur Hauptbande registriert.



Abb. 26 a: Extinktionsspektren für die CO-Adsorption an NaCl(Film) bei 77 K (vergl. Abb. 24 b); Schreiberempfindlichkeit: $x = 0,5$ V/cm. $y = 0,1$ V/cm; Nicolet 1074: VDS 64, dwell time 2

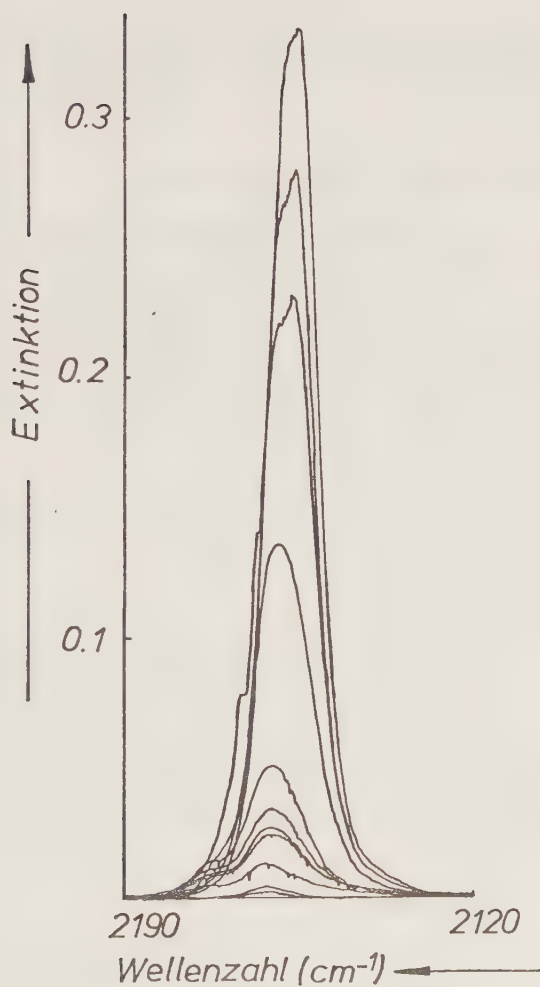


Abb. 26 b: Extinktionsspektren der CO-NaCl-Film-Desorption
bei 77 K (vergl. 24 b)

Definiert man die Halbwertsbreite jeweils als die volle Breite bei halbem Maximum, unabhängig davon, ob eine Schulter vorliegt, so verändert sich die apparente Halbwertsbreite von 15 cm^{-1} bei niedriger Belegung bis 11 cm^{-1} bei Maximalbelegung.

3.1.1.2. Adsorptionsisothermen aus Infrarotmessungen

Aus den in Abb. 24 a - c und 25 gezeigten IR-Absorptionsspektren und den daraus erhaltenen Extinktionsspektren (z. B. 26 a, b) der Adsorption und Desorption bei den Temperaturen 64 K, 77 K und 90 K können die Isothermen des Adsorptionssystems $\sigma\text{-CO-NaCl(Film)}$ gebildet werden. Aus den Infrarotmessungen stehen verschiedene optische Größen als der der Belegung proportionalen Größe zur Verfügung. Aus den Isothermen sollen Isosteren gewonnen werden und daraus die isostere Adsorptionswärme berechnet werden. Als Belegungsmaß werden folgende Größen herangezogen:

- a) Integrale Extinktion, aus off-line analog Invertierung und Logarithmierung der in der Nicolet 1074 on-line gespeicherten Transmissionsspektren (siehe Abb. 26 a und b)
- b) Maximale Extinktion, aus a)
- c) Integrale Extinktion aus einer Umzeichnung der Transmissionsspektren. Hierzu wurden, wie in der Diplomarbeit ausführlich beschrieben, die Transmissionsspektren umgezeichnet. In konstanten Schritten der Frequenz $\geq 1 \text{ cm}^{-1}$ wurde der Quotient I_0/I gebildet, logarithmiert ($^{10}\log I_0/I$) und 20fach vergrößert in cm aufgetragen. Die so erhaltenen Punkte wurden zur Kurve ergänzt (dazu: gerade Basis durch 2 definierte Punkte ⁴³⁾) und durch Ausschneiden und Wägung integriert
- d) Maximale Extinktion
- e) Integrale Absorption der Transmissionsspektren. Durch Ausschneiden und Wägung der fotokopierten Transmissionsspektren wurde die Integration ausgeführt
- f) Maximale Absorption
- g) Frequenz der CO-Streckschwingung

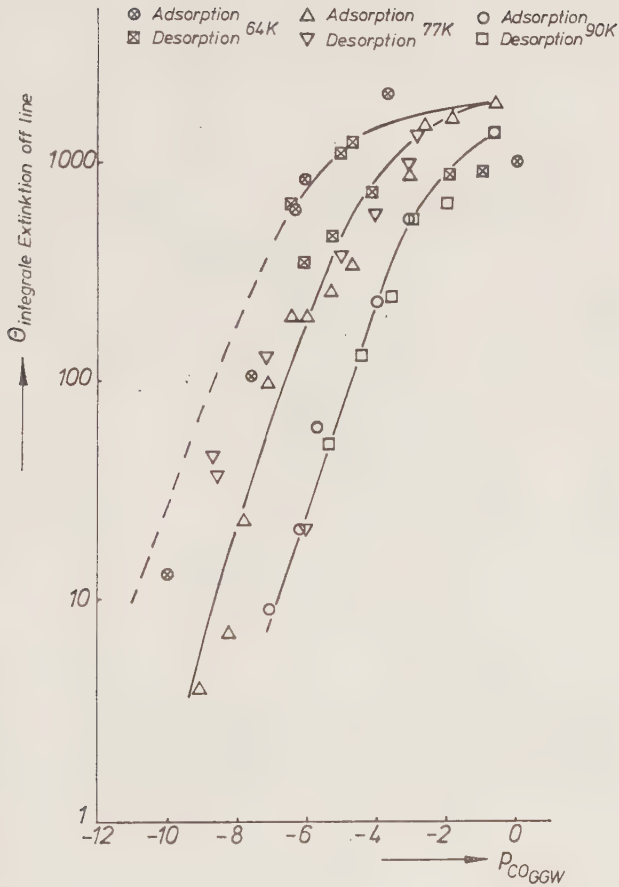


Abb. 27 a: Isothermen CO-NaCl(Film) mit integraler Extinktion (analog off-line Invertierung und Logarithmierung) als Belegungsmaß

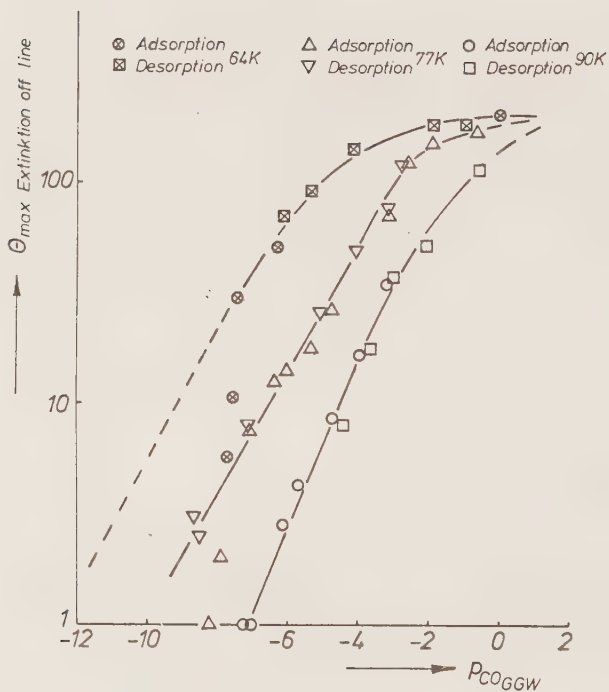


Abb. 27 b: Isothermen CO-NaCl(Film) mit maximaler Extinktion (analog off-line Invertierung und Logarithmierung) als Belegungsmaß



Abb. 27 c: Isothermen CO-NaCl(Film) mit integraler Extinktion (Umzeichnung der Transmissionsspektren) als Belegungsmaß

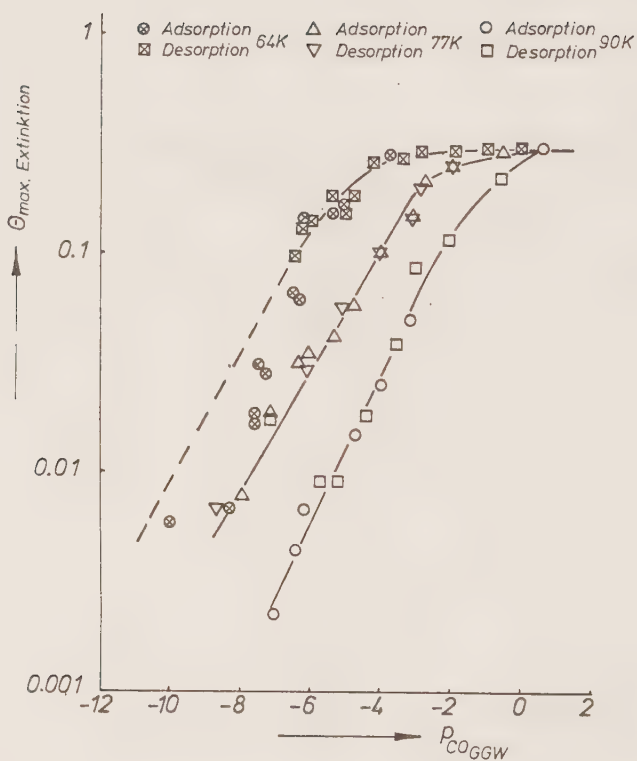


Abb. 27 d: Isothermen CO-NaCl(Film) mit maximaler Extinktion als Belegungsmaß

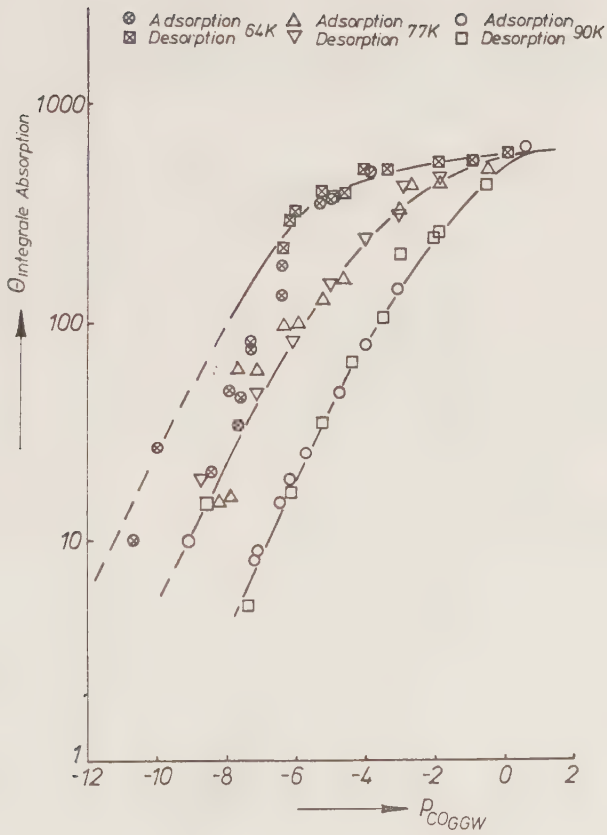


Abb. 27 e: Isothermen CO-NaCl(Film) mit integraler Absorption der Transmissionsspektren als Belegungsmaß

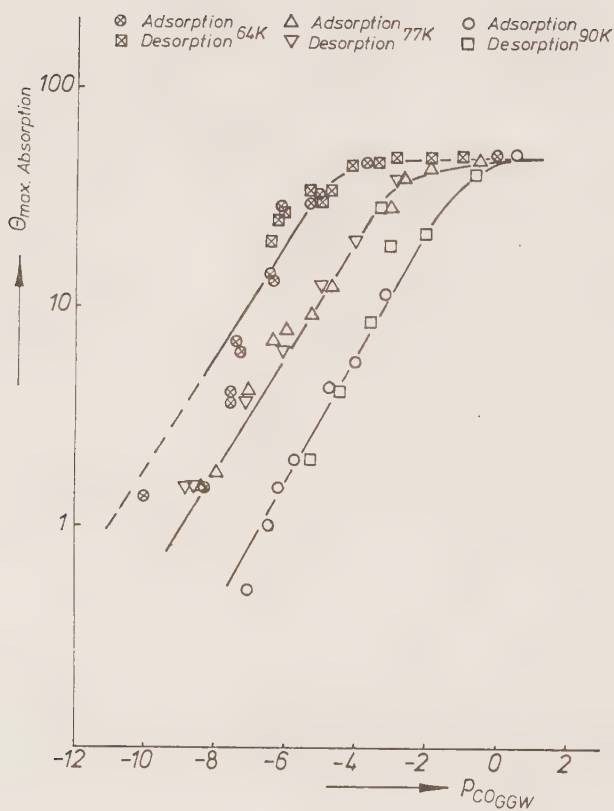


Abb. 27 f: Isothermen CO-NaCl(Film) mit maximaler Absorption als Belegungsmaß

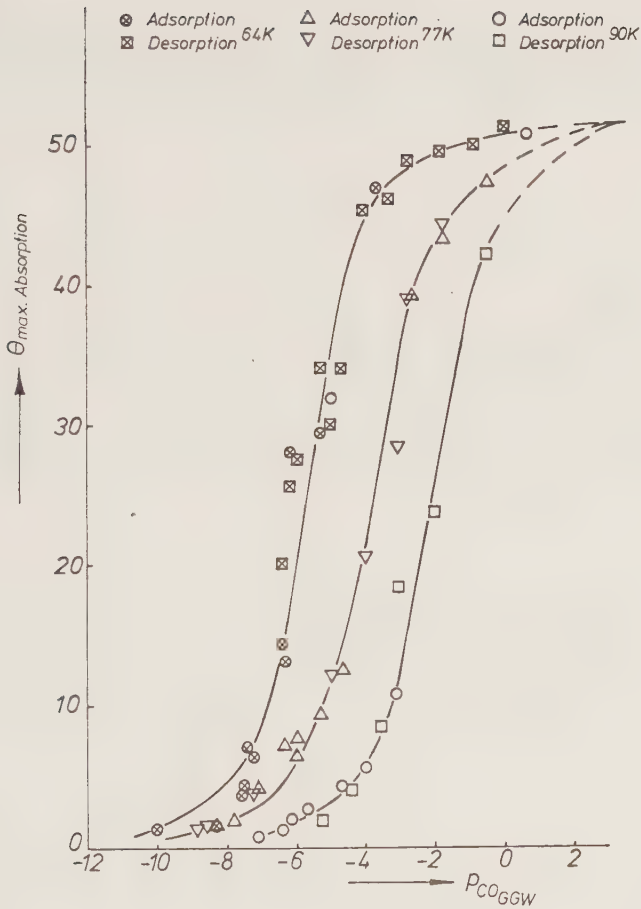


Abb. 27 f': Isothermen CO-NaCl(Film) mit maximaler Adsorption als Belegungsmaß (halblogarithmische Darstellung)

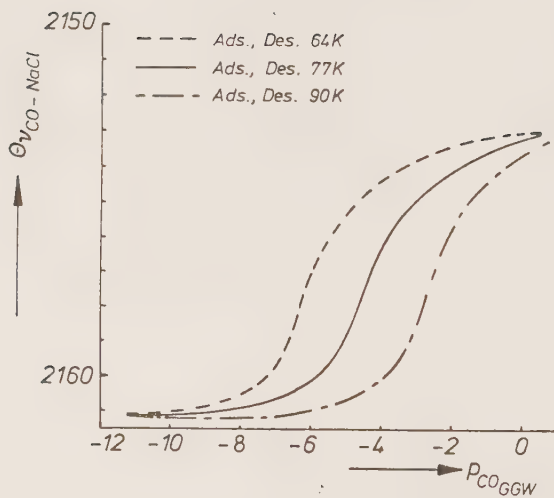


Abb. 27 g: Isothermen CO-NaCl(Film) mit der Frequenzlage des Absorptionsmaximums der CO-Streckschwingung als Belegungsmaß

Ein Vergleich dieser verschiedenen belegungsproportionalen Größen erscheint notwendig, da die Halbwertsbreite nicht genau konstant (Schulter) ist und das Absorptionsmaximum einen Shift als Funktion der Bedeckung besitzt. Bei kleinen und breiten Absorptionen sollten die integralen Größen genauere Werte ergeben.

Bei hohen Belegungen und Gleichgewichtsdrucken können jedoch bei tiefen Temperaturen (64 K) durch Aufkondensieren von CO-Festkörper (siehe Abb. 24 c) Verfälschungen eintreten. So beträgt der CO Gleichgewichtsdruck über festem CO bei 64 K $6,5 \times 10^{-1}$ mbar⁹⁶).

Die aus den integralen Größen der CO-NaCl IR-Absorption gewonnenen Isothermen erstrecken sich im Belegungsmaß über mehrere Größenordnungen und sind logarithmisch aufgetragen (teilweise LogLog-Log Auftragungen). In allen dargestellten Isothermen ist eine Sättigung bei hohen Belegungen zu erkennen, die einer maximalen Belegung $\theta_{\max}$ gleichgesetzt wurde.

3.1.1.3. Isostere Adsorptionswärmen

Die isosteren Adsorptionswärmen konnten aus der Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichtsdruckes bei verschiedenen konstanten Belegungen des Adsorpts (Isosteren) ermittelt werden. Dazu wurde nach Gleichung (1) die isostere Adsorptionswärme aus der Steigung der Auftragung $\ln p$ gegen $1/T$ bestimmt.

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial \frac{1}{T}} \right)_{\theta} = - \frac{q_{\text{isoster}}}{R \cdot T^2} \quad (1)$$

Aus diesen, auch Clausius-Clapeyronschen genannten Auftragungen der Isothermen mit den verschiedenen optischen Größen als Belegungsmaß (siehe Abb. 28 a - g), ergeben sich die isosteren Adsorptionswärmen, die in Tabelle 3 bei verschiedenen Belegungen aufgelistet sind.

Die isostere Adsorptionswärme ist identisch mit der Differenz aus der molaren Enthalpie des Adsorptivs und der partiellen molaren Enthalpie des Adsorpts. Das Vorzeichen ist per Definition immer positiv, obwohl Adsorptionswärmen immer negativ sind. Obwohl für quantitative Bestimmungen nur die Extinktion den nach Lambert-Beer gültigen physikalischen Zusammenhang wiedergibt, sprechen Gründe gegen eine Anwendung der Extinktion als quan-

titative Größe, wenn die Absorption durch eine Schicht erfolgt, deren Dicke kleiner als die Wellenlänge ist ⁴²⁾. Hier liegt bei Spektroskopie einer IR-Absorption bei $\lambda=4,6 \mu\text{m}$ sicher dieser Sachverhalt vor. In diesem Fall sollte die integrale Absorption für eine Einzelabsorption in einer Monoschicht eine genauere quantitative Angabe ermöglichen.

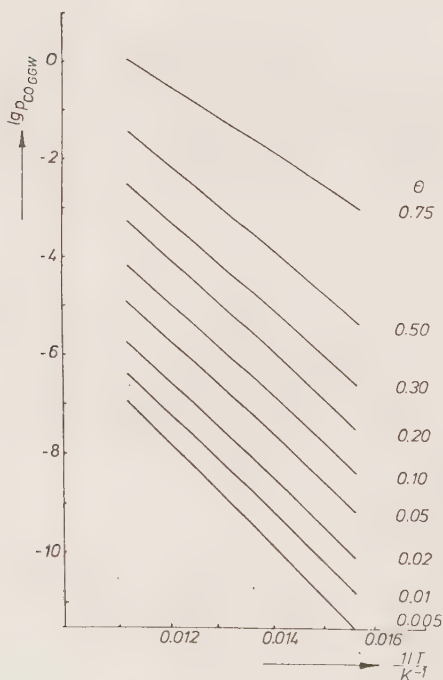


Abb. 28: Isosteren aus den Isothermen der Abb. 27 c mit integraler Extinktion als Belegungsmaß

Belegungs- maß/Fall	Belegung									
	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,3	0,5	0,75	
a	16,8	-	-	17,7	-	-	14,6	14,9	14	
b	-	21,3	-	19,5	-	-	17,1	17,2	16	
c	18,7	18	17,7	17,4	17,2	17,7	16,8	16,2	12,5	
d	-	-	25,8	20,7	19,5	-	-	13	-	
d'	-	-	-	13,4	13,4	-	-	15,8	-	
e	-	18,3	-	16,2	17,4	-	-	17,4	12	
f	-	-	18,6	17,2	17,7	16,6	-	15,3	-	
f'	-	-	-	-	15,6	-	-	14,9	9,6 (0,88)	
g	-	-	-	-	-	-	-	16	-	

Tabelle 3: Vergleich der Werte der isosteren Adsorptionswärme für verschiedene Belegungen und für verschiedene der Belegung proportionalen Größen aus Infrarotmessungen

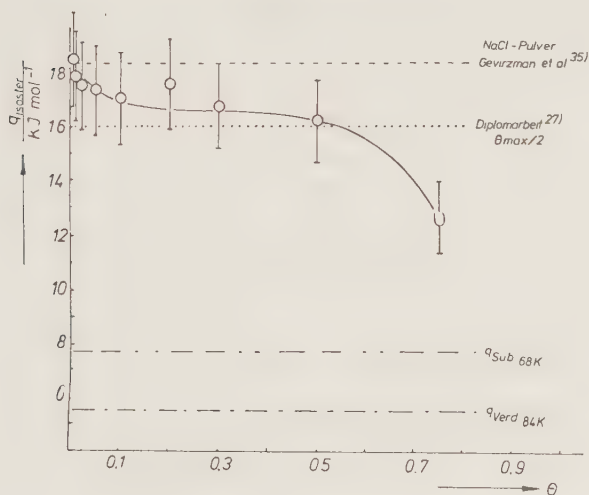


Abb. 29: Belegungsabhängigkeit der isosteren Adsorptionswärmen aus den Isosteren der Abb. 28 und den Isothermen der Abb. 27 c

Das Ergebnis der graphischen Bestimmung der isosteren Adsorptionswärme q_{iso} ist der Tabelle 3 zu entnehmen.

Mit steigender Belegung sinkt q_{iso} . Für den Fall der integralen Extinktion aus der Umzeichnung als Belegungsmaß, dargestellt in Abb. 29, ergibt sich für verschwindende Belegung $q_{iso} = 19 \text{ kJ/mol}$. Aus BET Messungen von CO, adsorbiert an einer pulverförmigen NaCl-Probe, fanden Gevirczman und Folman³⁹⁾ einen Wert von $18,8 \text{ kJ/mol}$, der mit dem Wert für das Adsorptionspotential senkrecht zur NaCl(100)-Ebene über Na^+ -Ionen adsorbierter CO-Moleküle übereinstimmt.

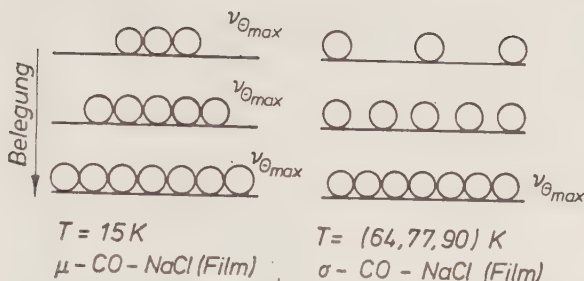
Der Fehler der q_{iso} -Bestimmung aus Infrarotmessungen wird zu 10 % abgeschätzt, die Reproduzierbarkeit war im Einzelfall weit besser, wie ein Vergleich mit dem Wert für die Halbbelegung aus der Diplomarbeit ergibt. Die Temperaturkonstanz für die Isotherme bei 64 K beträgt $\pm 1 \text{ K}$, für die 77 K und 90 K beträgt sie $\pm 0,5 \text{ K}$. Die möglichen Fehler liegen in der Partialdruckbestimmung, der Integration, dem Umzeichnen und der graphischen Auswertung.

Der verfolgte Druckbereich geht über 12 Größenordnungen, die Belegungsänderungen wurden innerhalb von 3 Größenordnungen erfaßt, und der erfaßte Temperaturbereich wurde absolut ausgedrückt, ausgehend von 64 K um 26 K, das sind 40,6 %, variiert.

Eine Korrelation mit absolut bestimmten Belegungen kann nicht ausgeführt werden, da solche Werte nicht vorliegen. Eine Bestimmung der Adsorptionswärme CO-NaCl(Film) unter UHV, ausgeführt auf andere Weise als aus Infrarotmessungen, scheint nicht möglich zu sein. Eine Auswertung der Isothermen der Abb. 27 g, mit der Frequenzverschiebung der CO-Streckschwingung als Belegungsmaß, ergibt einen Wert von ca. 16 kJ/mol .

3.1.1.4. Mechanismus der Adsorption bei $T \geq 12 \text{ K}$

Erfolgt die Kohlenmonoxidzugabe bei Substrattemperaturen $T \leq 15 \text{ K}$, so bildet sich, wie bereits bekannt^{6,7,27)}, eine Phase $\bar{\alpha}$ mit der Wellenzahl $\nu = 2138 \text{ cm}^{-1}$ des α -CO-Festkörpers²⁸⁾. Nach Erwärmen um minimal 3 K und Wiederabkühlen kann eine metastabile Adsorptionsphase μ beobachtet werden, deren Frequenz ν konstant unabhängig von der Belegung gleich der Frequenz der stabilen Adsorptionsphase bei maximaler Belegung und bei Temperaturen oberhalb 40 K ist. Dieser Sachverhalt soll durch das folgende Schema veranschaulicht werden.



Die Unterscheidung in stabile σ und metastabile μ Adsorptionsphase soll deutlich machen, daß die Beziehung zwischen Frequenzverschiebung und Belegung, die die laterale Wechselwirkung anzeigt, für die metastabilen Phasen μ nicht gegeben ist und mit den Herstellungsbedingungen aus $\bar{\alpha}$ oder nach Bildung von $\bar{\alpha}$ verknüpft ist. Die vollständige Umwandlung der $\bar{\alpha}$ Phase in die stabile Adsorptionsphase gelingt durch Erhöhung der Proben temperatur auf $\geq 50 \text{ K}$ im Druckbereich $\leq 10^{-3} \text{ mbar}$, wie noch gezeigt werden wird.

Die Spektrenfolge a - h der Abb. 30 zeigt den Verlauf eines Tieftemperatur experiments.

Bei Zugaben von CO bei 12 K wächst bei 2138 cm^{-1} die Absorptionsbande von $\bar{\alpha}$ Phase (a, b). Nach Erwärmen auf 15 K und Wiederabkühlen auf 12 K ist im Spektrum c die metastabile Adsorptionsphase μ bei 2153 cm^{-1} sichtbar (e). Weitere CO-Zugabe bei $T = 12 \text{ K}$ läßt wieder das $\bar{\alpha}$ -CO-Festkörpersignal anwachsen (d, e). Erwärmen auf $T \geq 50 \text{ K}$ hat die vollständige Umwandlung in das stabile Adsorbat σ -CO-NaCl(Film) zur Folge (f, g, h). Die Isotopensignale erscheinen bei 2091 cm^{-1} für die $\bar{\alpha}$ -Phase und bei 2105 cm^{-1} für das stabile Adsorbat σ -CO-NaCl(Film).

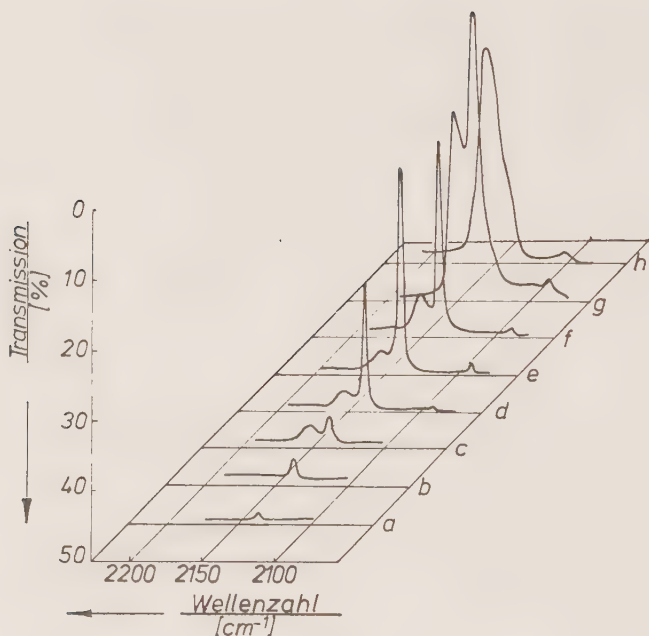


Abb. 30 a - h: Verlauf eines Tieftemperaturadsorptionsexperiments von CO an NaCl-Film bei Temperaturen des flüssigen Heliums

Es wäre denkbar, daß bei Substrattemperaturen von z. B. (10 - 64) K mit konstanter Belegung die innere Molekülfrequenz temperaturabhängig ist oder daß die stabile Adsorptionsphase sich aus z. B. energetischen Gründen nicht bilden kann.

Es wurde die stabile Adsorptionsphase σ bei $T = 57$ K der Frequenz 2157 cm^{-1} mit einer maximalen Absorption von 1,8 % auf 15 K abgekühlt und wieder aufgewärmt, wie in Abb. 31 dargestellt ist. Damit konnte die Temperaturabhängigkeit der inneren Schwingungsfrequenz von σ -CO-NaCl nachgewiesen werden.

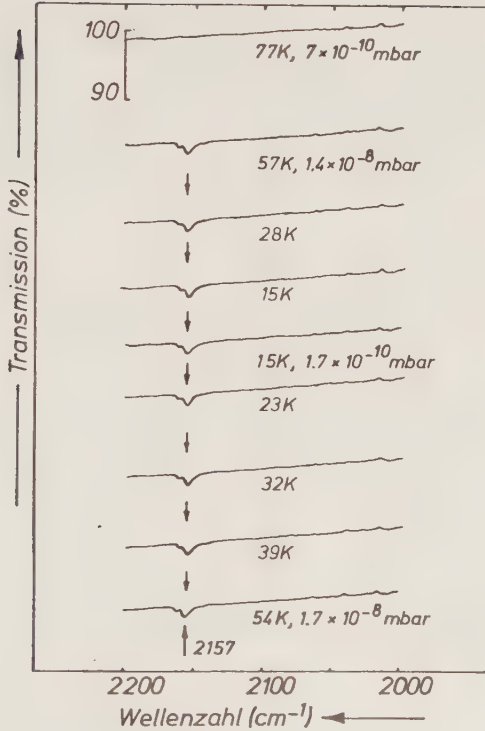


Abb. 31: Nachweis der Konstanz der inneren Streckschwingungsfrequenz von σ -CO-NaCl bei Temperaturvariation. Jeder Pfeil bedeutet ein entsprechendes Spektrum, aufgenommen bei Abkühlung bzw. Wiedererwärmung. CO-Partialdruckangaben

Durch Kompensation des Vergleichsstrahles des PE 225 Gerätes bei vollkommener Entfernung des Probenstrahlabschwächers konnte in den Spektren der Abb. 31, 32 und 33 die Empfindlichkeit des IR-Nachweises gesteigert werden. Die zeitlich aufwendige Mittelwertbildung (siehe 3.1.2.1.) ist bei Heliumbadbetrieb mit höchstens 15 min stabilen Temperatur- und Druckverhältnissen nicht sinnvoll.

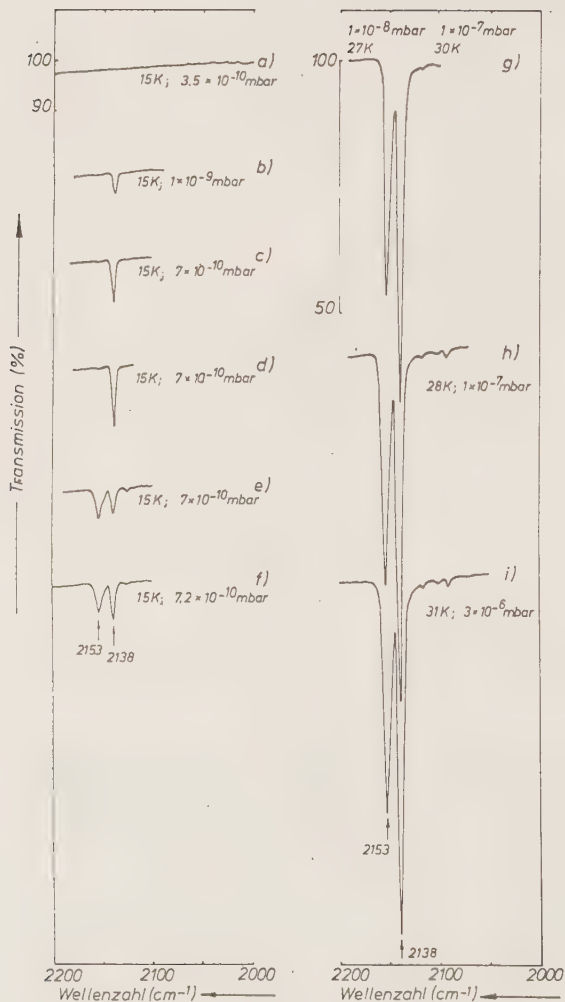


Abb. 32 a - i: CO-Adsorption an NaCl(Film) bei Temperaturen des flüssigen Heliums

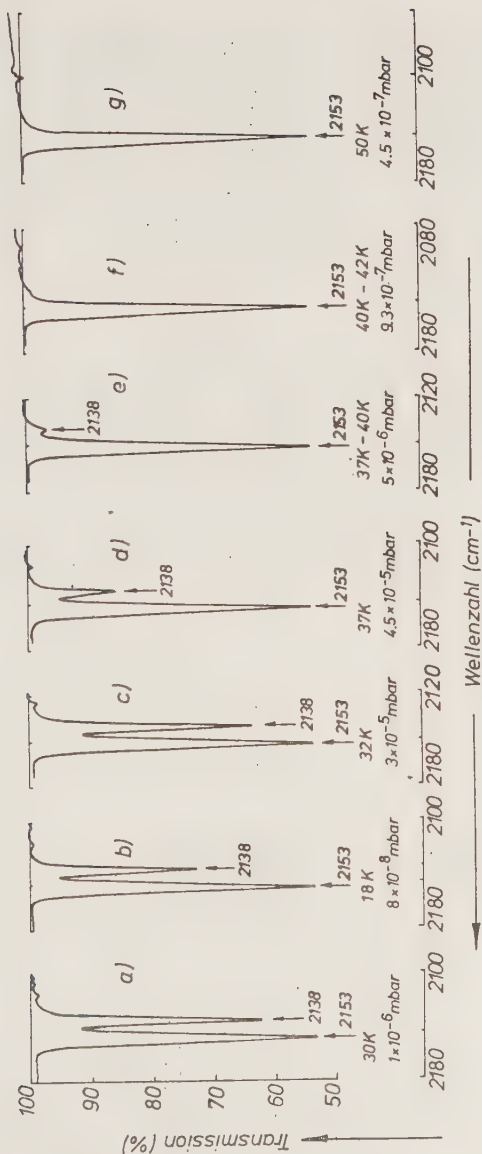


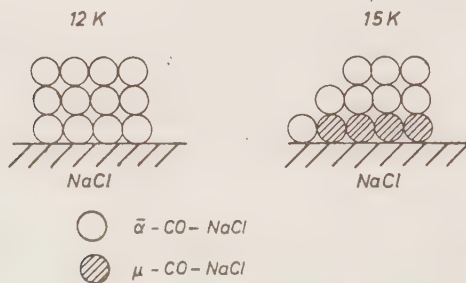
Abb. 33 a - g: Absublimation der Phase $\bar{\alpha}$ bei Vorliegen von α -CO-NaCl

Steigt die Temperatur auf 27 K und höher, können die Spektren g - i erhalten werden. Das Adsorbatsignal ist mit 47 % maximaler Absorption voll exponiert. Durch weitere Druckzunahme wächst jetzt das Signal $\bar{\alpha}$ bis 70 %. Diese Phase $\bar{\alpha}$ sublimiert jedoch ab, wie die Spektrenfolge der Abb. 33 a - g zeigt. Dabei bleibt das Adsorbatsignal voll exponiert. Die teilweise Umwandlung der Phase $\bar{\alpha}$ des Spektrums Abb. 32 d zu gleichen Teilen in metastabile Phase und Phase $\bar{\alpha}$ (Abb. 32 e) ist durch Temperaturerhöhung auf 19 K und Wiederabkühlen auf 15 K geglückt. Durch Nachwiegen bzw. durch Vergleich der integralen Absorptionen wurde erkannt, daß eine quantitative Umwandlung erfolgte.

Der hier geschilderte Sachverhalt läßt folgenden Schluß zu:

Das zugelassene CO kondensiert, offenbar aufgrund günstiger Impulsaustauschmöglichkeiten an Keimen zu Inseln aus $\bar{\alpha}$ -CO. Bereits nach Erwärmen von 12 K auf 15 K adsorbiert die unterste Schicht und besitzt demzufolge bereits eine Dichte ähnlich der bei maximaler Belegung. Die Gitterkonstante von festem $\bar{\alpha}$ -CO stimmt mit ihrem Wert von $a = 563$ pm verblüffend mit dem von NaCl(100) von $a = 562,8$ pm überein, so daß eine starke Zuordnung der Adsorptionsplätze vor Ausbildung der Phase μ angenommen werden kann.

Diese Vorstellungen sind als Modell wie folgt dargestellt.



Die $\bar{\alpha}$ Phase würde die Aufgabe eines "precursor state" übernehmen.

Um diese Vorstellung zu stützen, wurden Kohlenmonoxid-Zugaben bei verschiedenen Temperaturen im Bereich 15 K - 50 K ausgeführt. Dabei lagen auch verschiedene Phasen bereits vor. Es sollte die Grenztemperatur, ab der der Tieftemperaturadsorptionsmechanismus nicht mehr eintritt, ermittelt werden. Dazu wurden die Existenzbereiche der Phase $\bar{\alpha}$ bestimmt. Die dazu ausgeführten Reaktionen sind in Abb. 34 dargestellt.

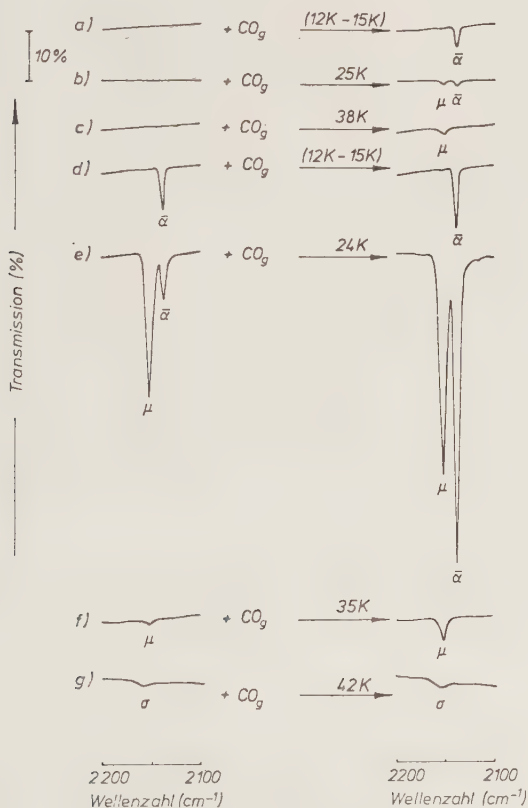


Abb. 34: Spektren zum Tieftemperaturadsorptionsmechanismus im System CO-NaCl(Film)

Behinderung der Adsorption

Die zur Umwandlung der $\bar{\alpha}$ -Phase in die metastabile Adsorptionsphase μ zugeführte Wärmeenergie könnte zur Aktivierung einer Bindungsabstandsänderung oder einer Winkeländerung, die gegenüber dem Substrat bei Adsorption eintreten, nötig sein. Die Temperatur- und Druckverhältnisse beim Umwandlungspunkt der Phase $\bar{\alpha}$ -CO in die metastabile Phase μ -CO-NaCl wurden beobachtet. Die geringste erfaßte Temperaturerhöhung, durch die die Adsorption induziert wurde, war von 12 K auf 15 K, gemessen in der Probe. Die Möglichkeit der Zuführung dieser Umwandlungsenergie durch CO_2 -Laserpulse im mJ-Bereich wurde versucht. In Abb. 32 a - d ist das Ergebnis dargestellt. Ausgehend von 15 K Proben temperatur und $4,6 \times 10^{-10}$ mbar Gesamtdruck wurde CO zugegeben. Es bildet sich, wie Spektrum b zeigt, die Phase $\bar{\alpha}$ -CO mit der Wellenzahl 2138 cm^{-1} . In Spektrum c und d ist die Wirkung von 180 bzw. 2400 Laserpulsen der durchschnittlichen Laserenergie von 12 mJ, vor der Probe, gezeigt. Benutzt wurde die P 20 Linie der Wellenzahl 944 cm^{-1} . Die Verhältnisse wurden mit 15 K Substrattemperatur und einem Gesamtdruck von 7×10^{-10} mbar konstant gehalten. Wie zu erkennen ist, wächst das $\bar{\alpha}$ Signal. Offensichtlich ist keine Energieabsorption aufgrund mangelnder Resonanz und Nichtaufheizen des Dielektrikums NaCl gegeben. Das Anwachsen des Signals ist mit thermischer Desorption von Kohlenmonoxid von den gekühlten Metallflächen zu erklären, die durch reflektierte Laserstrahlung getroffen werden. Die desorbierenden CO-Moleküle kondensieren auf die bereits vorhandene Phase $\bar{\alpha}$ -CO, wie die erhöhte IR-Absorption beweist. Aufgrund der günstigen Impulsaustauschmöglichkeiten an Keimen der Phase $\bar{\alpha}$ -CO kann dieses Anwachsen gegeben sein.

Wenn jedoch metastabile Phase μ und Festkörperphase $\bar{\alpha}$ in gleichen Konzentrationen vorliegen, müßte nach Zugabe von CO der Impulsaustausch sowohl mit adsorbiertem metastabilem μ -CO als mit $\bar{\alpha}$ -CO gleich wahrscheinlich und günstig sein.

Es wurde bei Vorliegen beider Phasen, wie in Spektrum e zu sehen ist, eine sogenannte "innere Zugabe" mit CO-Gas, das von den oberen Tankwänden desorbiert, ausgeführt. Es wächst bei Substrattemperatur von 15 K das Signal der $\bar{\alpha}$ -Phase, wie Spektrum f zeigt. Das gleiche Ergebnis wird erhalten, wenn CO-Gas aus dem Vorratskolben (Zimmertemperatur) zugegeben wurde.

Behinderung der Oberflächenwanderung

Die Ursache für die Ausbildung der metastabilen Phase μ -CO-NaCl aus dem Precursor $\bar{\alpha}$ -CO ist in der Behinderung der Oberflächenwanderung zu suchen. Die aufzubringende Energie für Mobilität in x - y, parallel zur Oberfläche und Ausbildung von σ -CO-NaCl, sei Δ' .

Die Behinderung der Ausbildung der μ -Phase könnte als eine Behinderung der Annäherung des Moleküls an die Oberfläche in z-Bewegungsrichtung gedeutet werden. Die Energiebarriere dafür sei Δ .

Angezeigt werden diese Hinderungen durch die Infrarotfrequenzen. Die zugehörigen Modelle der Inseln aus $\bar{\alpha}$ - und μ -CO-NaCl und σ -CO-NaCl sind in Abb. 34 d dargestellt. Die Energiebarrieren Δ und Δ' sollten näherungsweise abschätzbar sein.

Die Bildung von μ -CO-NaCl nach Ausbildung von $\bar{\alpha}$ und auch gleichzeitig mit Ausbildung von $\bar{\alpha}$ wurde im Temperaturbereich 15 K bis 20 K, sicher immer bei 20 K, beobachtet. Die Phase $\bar{\alpha}$ war für Stunden stabil. Die Bildung von μ erfolgte im Sekundenbereich und kann von dem hier zur Verfügung stehenden Infrarotnachsichtsystem zeitlich nicht aufgelöst werden. Dies gilt vor allem für die in Abb. 34 c dargestellte Kohlenmonoxid-NaCl(Film)-Wechselwirkung im Temperaturbereich ($20 \leq T \leq 40$) K. In den Spektren ist lediglich das gleichzeitige Auftreten der Phasen $\bar{\alpha}$ und μ zu registrieren, und somit die Ausbildung über den Precursor zeitlich nicht mehr aufzulösen. Diesbezügliche Experimente mit Hilfe eines Fourier-Transform-Interferometers wären von Interesse.

Die Sprungtemperaturen $T_{\Delta} \approx 20$ K und $T_{\Delta'} \approx 40$ K für die Bildung von μ - und σ -CO-NaCl ergeben, als RT in Energieeinheiten ausgedrückt, nur 166 J/mol und 332 J/mol. Man setzt deshalb eine Ratengleichung für den Zerfall der $\bar{\alpha}$ -Phase in μ an:

$$r_a = \frac{dn_a}{dt} = -n_a \cdot k_0 \cdot e^{-\frac{\Delta}{RT}} + p_g \cdot s \quad (1)$$

wobei n_a : Zahl der im Precursor $\bar{\alpha}$ adsorbierten Moleküle

k_0 : Frequenzfaktor $\approx 10^{13}$ (Festkörper)

$p_g \cdot s$: Nachbildung aus der Gasphase, vernachlässigbar

Lösung:

$$n_a(t) = n_a(0) \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (2)$$

mit

$$\tau = \frac{1}{k_0} \cdot e^{\frac{\Delta}{RT}} \quad (3)$$

Für Δ ergeben sich mit $k_0 = 10^{13}$ bei $T = 20$ K für verschiedene τ Werte im Sekundenbereich:

τ (s)	1	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}
Δ (kJ/mol)	5.35	4.96	4.58	4.2
Mit diesen Werten für Δ ergibt sich für τ bei $T=15$ K				
τ (s)	$4.6 \cdot 10^4$	$2 \cdot 10^3$	94	4.5

Benützt man für die Abschätzung der Aktivierungsenergie Δ' der behinderten Oberflächenwanderung $\mu \rightarrow \sigma$ den gleichen Ansatz, jedoch mit der Sprungtemperatur 40 K, so ergibt sich bei Annahme von $\tau = 10^{-1}$ s ein Wert von ≈ 10 kJ/mol.

Im System CO_2 -NaCl(100) errechneten Heidberg et al.¹⁰⁾ für die Energiebarriere der Oberflächenwanderung eines parallel zur Oberfläche adsorbierten CO_2 Moleküls in Richtung der Diagonalen über den Na^+ -Ionen einen Wert von 2,5 kJ/mol. Dabei führt das CO_2 eine Drehung aus, die durch eine Adsorptionslage senkrecht zur Oberfläche führt.

Die Beschreibung der behinderten Oberflächendiffusion adsorbierter Gase ist einfach nur für den Fall der molekularen Adsorption zu geben. Tritt dissoziative Adsorption ein, wie z. B. im System H_2 -Nickel bei 77 K, wandern H-Atome, d. h. die zugeführte Aktivierungsenergie der Oberflächenwanderung könnte zur Assoziation von Wasserstoffatomen führen. Im Fall H_2 -Nickel sinkt die Aktivierungsenergie für H_2 -Mobilität mit steigender Belegung von 14,7 kJ/mol ($\theta = 0,4$) auf 6,7 kJ/mol ($\theta = 0,8$). Für die H-Mobilität beträgt die Barriere 28 kJ/g-atom.

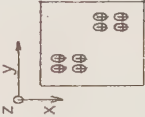
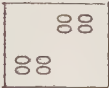
Gas-Festkörper-Reaktionen	$\text{CO}_{\text{gas}} + \text{NaCl (Film)} \xrightarrow{<15 \text{ K}} \bar{\alpha}\text{-CO-NaCl} \xrightarrow{20 \text{ K}} \mu\text{-CO-NaCl} \xrightarrow{40 \text{ K}} \sigma\text{-CO-NaCl}$			
Indikator IR-Frequenzen der CO-Streckschwingung	2143	2138	2153	2162 - 2153
Modelle zur Behinderung der Oberflächenwanderung und Behinderung der Adsorption	 $\bar{\alpha}\text{-CO-NaCl}$ $\Delta \rightarrow$  "Inseln" $\mu\text{-CO-NaCl}$ $\Delta' \rightarrow$  stabiles $\sigma\text{-CO-NaCl}$			

Abb. 35: CO_{gas} -NaCl(Film)-Wechselwirkung im Temperaturbereich $T \leq 40 \text{ K}$
Modelle zum Tieftemperaturadsorptionsmechanismus

Diese Ergebnisse wurden mit Hilfe der Feld-Emissions-Mikroskopie erzielt ⁵⁵⁾. Für die Wolfram-Adsorbate H_2 -W, O_2 -W und N_2 -W werden < 20 K, ≈ 27 K und 40 K als Sprungtemperaturen für die Oberflächenmobilität genannt ⁵⁵⁾.

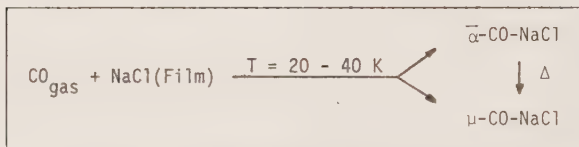


Abb. 36: CO_{gas} -NaCl(Film)-Wechselwirkung im Temperaturbereich 20 - 40 K

Ein anderes Bild ergibt sich aus der Überlegung heraus, daß möglicherweise unter einer Schicht aus $\overline{\alpha}$ ein geringfügiger CO-Anteil tatsächlich bereits bei $T = 12$ K adsorbiert ist, sich jedoch aufgrund der fehlenden Verstärkung durch die virtuellen Kopplungen an NaCl dem Infrarotnachweis entzieht. Es sollten analoge Versuche, ausgeführt in einem Metalladsorptionssystem, diese Frage entscheiden können. Über diesbezügliche Versuche wird in 3.2.3.2. berichtet.

3.1.2. CO-NaCl(100)-Spaltfläche

In den in der Diplomarbeit ausgeführten Adsorptionsversuchen CO-NaCl(100)-Spaltflächen gelang es nicht, eine stabile oder metastabile Adsorptionsphase im Temperaturbereich $T > 12$ K durch Infrarotmessungen nachzuweisen. Es wurden bei Substrattemperaturen von 64 K CO-Drucke bis 1,33 mbar angewandt. Bei Kohlenmonoxidzugabe bei $T = 12$ K konnten die in Abb. 37 dargestellten Spektren erhalten werden. Die Basislinie Spektrum a ändert sich nach Spektrum b, und zwar nach CO-Zugabe bis zu einem Partialdruck von 4×10^{-10} mbar. Man erkennt eine Phase $\bar{\alpha}$ -CO mit der Wellenzahl 2138 cm^{-1} , der Halbwertsbreite $(4 \pm 0,5) \text{ cm}^{-1}$ und dem Oberton 4251 cm^{-1} des α -CO-Festkörpers. Nach Temperaturerhöhung auf 40 K und Wiedereinkühlung auf 12 K wurden die Spektren c und d erhalten. Auch nach weiterer CO-Zugabe (Spektrum e) entzieht sich die stabile und metastabile Adsorptionsphase, wie sie im System CO-NaCl(Film) erhalten wurde, dem IR-Nachweis.

Es lag nahe, die Empfindlichkeit des IR-Nachweises zu steigern, da offensichtlich auf der NaCl Spaltfläche eine gegenüber dem NaCl(Film) geringere Anzahl von Adsorptionsplätzen vorhanden ist. Der Fall, daß die an Luft gespaltenen natürlichen (100) Spaltflächen aufgrund von Oberflächenreaktionen, beispielsweise mit H_2O , für die CO-Adsorption passiviert sein könnten, kann insofern ausgeschlossen werden, da dann die Adsorption an der Oberflächenverbindung infrarotspektroskopisch erfaßt wird. Wahrscheinlicher ist, daß die Orientierung der Moleküle bezüglich des elektrischen Feldvektors bei dem hier gegebenen Einfallswinkel von 0° so ungünstig ist, daß kein IR-Nachweis möglich ist, wie im Kapitel 1.1. diskutiert wurde.

Im folgenden wird von Tieftemperaturadsorptionsversuchen von CO an NaCl-(100)-Spaltfläche nach on-line Kopplung eines Mittelwertbildners mit dem Gitterspektralphotometer PE 225 berichtet, sowie über Ergebnisse nach Änderung des Einfallswinkels.

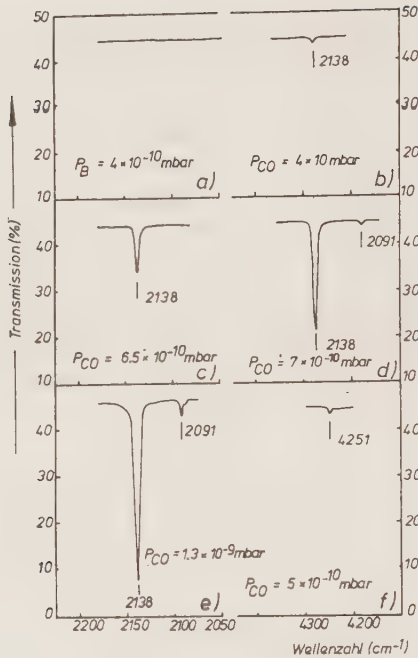


Abb. 37 a - e: Ausbildung der Phase $\bar{\alpha}$ mit der Wellenzahl des α -CO-Festkörpers auf NaCl(100)-Spaltfläche bei $T = (12 \pm 2) \text{ K}^{27)}$

Abb. 37 f: Oberton der Phase $\bar{\alpha}$

3.1.2.1. Versuch der Messung der Infrarotabsorption durch on-line Kopplung eines Mittelwertbildners und Variation des Einfallswinkels

On-line Kopplung eines Mittelwertbildners

Zur Verbesserung des Signal-Rauschverhältnisses wurde das IR-Meßsystem on-line an einen Mittelwertbildner gekoppelt ⁴⁴⁾. Damit sind zugleich möglich:

- Differenzspektroskopie (Basislinienkorrektur, besonders im Bereich der Wasserrotationsbanden),
- Derivativspektroskopie (Ausschaltung einer ansteigenden Basislinie, Maximumfestlegung),
- Spektrenintegration (Intensitätsbestimmung bei Vergleich von Linien ungleicher Halbwertsbreite).

Die digitale Datenerfassung und Speicherung der mit einem PE 225 Gitterspektrophotometer aufgenommenen Transmissionsspektren erfolgt mit dem "signalaverager" 1074 von Nicolet Instruments mit den Einschüben SD 72 a und SW 71 b, der über das Interface Nr. 056/686 der Fa. Perkin Elmer angeschlossen ist. Ein der Transmission T proportionales Analogsignal wird im Ordinatendehnerverstärker des PE 225 abgenommen und über das Interface dem A/D Wandler der Nicolet 1074 eingegeben. Der A/D Wandler wird extern durch Impulse eines optischen "Encoders" angesteuert, der mit dem Wellenzahlantrieb des IR-Gerätes über ein Zahnrad mechanisch gekoppelt ist. Die Wellenzahlinformation wird dem Rechner als Impulsfolge geliefert, wobei jeder Impuls einem bestimmten, in den einzelnen Bereichen des Gerätes konstanten Wellenzahlfortschritt entspricht. Die Startwellenzahl läßt sich auf $0,1 \text{ cm}^{-1}$ genau per Hand einstellen. Der Fehler der Ordinatenübertragung beträgt in allen 4 Wellenzahlbereichen $\pm 0,2 \%$ Transmission.

Im Arbeitsbereich 2400 cm^{-1} beträgt die Auflösung des Spektrometers $0,33 \text{ cm}^{-1}$. Dies entspricht 16,5 Pulsen. In diesem Fall kann ein Wellenzahlbereich von etwa 1280 cm^{-1} erfaßt werden. Tatsächlich ist der erfaßbare Wellenzahlenbereich nicht nutzbar, da während der Umschaltpunkte des Gitterspektrophotometers (Wechsel der Ordnungen bei 2000 cm^{-1} , 1000 cm^{-1} und 400 cm^{-1}) die Pulsfolge nicht gestoppt werden kann und Speicherplatz verlorengeht.

Es sind Transmissionsänderungen von 0,05 % nach Kompensation eines Untergrundes von 65 % Absorption nachweisbar, wie in Abb. 38 gezeigt werden soll.

Abb. 38 a zeigt das Transmissionsspektrum von adsorbiertem Kohlenmonoxid an NaCl(Film), der teilweise mit Nickelfilm bedeckt ist. Meßtemperatur 77 K, CO-Gleichgewichtsdruck 9×10^{-8} mbar unter statischen Verhältnissen, ausgeschrieben am Trommelschreiber. Die hier nur mit geübtem Auge erkenn-

bare Transmissionsänderung von ca. 0,25 % bei 2161 cm^{-1} ist nach 25facher Mittelwertbildung bereits deutlich zu sehen, wie Abb. 38 e zeigt. In den Spektren b, c, d ist das Ergebnis der Mittelwertbildung von einem, vier und sechzehn Läufen sichtbar. Spektrum f ist identisch mit Spektrum e und durch Abzissenstauchung entstanden.

Für weißen Rausch mit Gauß-Verteilung wird das S/N Verhältnis um einen Faktor t verbessert, der mit der Zahl n der Spektren, die addiert werden, in folgendem Zusammenhang steht: $t = n^{1/2}$; oder anders ausgedrückt, bei Mittelwertbildung nimmt das Signal linear, der Rausch mit der Quadratwurzel der Zahl der Läufe zu.

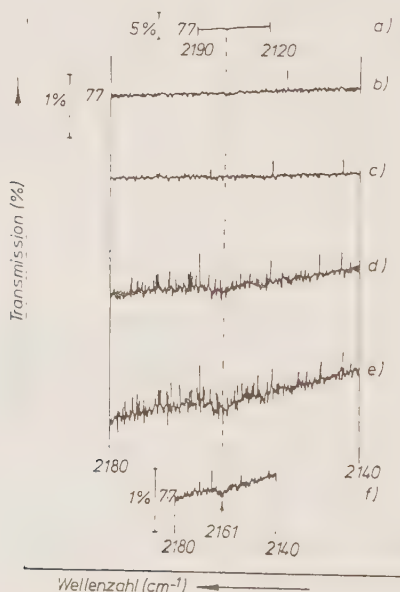


Abb. 38 a: PE 225 Transmissionsspektren von adsorbiertem CO an NaCl

Abb. 38 b - f: Spektrum 36 a nach on-line Kopplung eines Mittelwertbildners

Nach 36fachem "signalaveraging" bei $T \leq 64$ K und Drucken bis 1×10^{-2} mbar konnte kein IR-Nachweis von adsorbiertem CO an natürlichen NaCl(100) Spaltflächen erhalten werden. Bei $T = 77$ K wurden CO Drucke im 10^{-3} mbar Bereich über 40 Stunden aufrecht erhalten.

Die Infrarotabsorption von an NaCl-Spaltfläche (luftgespalten) adsorbiertem Kohlenmonoxid bei Sättigungsbelegung beträgt weniger als 0,05 %, gemessen in Transmission bei 0° Einfallswinkel und 2 cm^2 erfaßter Oberfläche. Basisvakuum war 5×10^{-10} mbar, die Spaltflächen wurden im Ultrahochvakuum durch Ausheizen bis maximal 490 K ca. 80 h lang getempert.

Variation des Einfallswinkels

Durch Drehung des Kryostaten um eine Lochstellung des obersten CF 200 Verbindungsflansches (siehe Abb. 11) entsteht eine Einfallswinkelveränderung von jeweils 15° . Wegen der Tiefe der Anpreßschraube des Substrats und des Probenhalters selbst von rund 10 mm (siehe Abb. 12) und die durch die Drehung entstehende Querschnittsverringeringung ändert sich die apparente Transmission, bestimmt bei 4000 cm^{-1} , wie der folgenden Aufstellung zu entnehmen ist. Dazu kommen Reflexionsverluste und die durch Brechung vergrößerte Streustrahlung.

Einfallswinkel θ	0°	15°	30°	45°
apparente Transmission (%) bei 4000 cm^{-1}	54	51	30	8

Aus Abb. 7 kann die Zunahme der Anregung senkrecht adsorbierter Dipole durch die Winkelabhängigkeit der Komponente $E_{p\perp}$ abgeschätzt werden. Es wurde ein Einfallswinkel von 30° gewählt, da hier die relative Amplitude $E_{p\perp}$ wesentlich erhöht und die Transmissionswerte einen empfindlichen IR Nachweis ermöglichen sollten.

Trotz Mittelwertbildung ($n = 36$) bei $T \leq 64$ K und Drucken bis 5×10^{-2} mbar konnte kein IR Nachweis von adsorbiertem Kohlenmonoxid an natürlichen NaCl(100)-Spaltflächen bei einem Einfallswinkel von 30° erhalten werden. Die Infrarotabsorption von an NaCl(100) Spaltfläche (luftgespalten) adsorbiertem Kohlenmonoxid bei Sättigungsbelegung beträgt $\leq 0,05$ %, gemessen

unter 30^0 Einfallswinkel und ca. 1 cm^2 erfaßter Oberfläche.

3.1.2.2. Diskussion

Es sollen die möglichen Gründe für das Ausbleiben des Infrarotnachweises von an NaCl(100)-Spaltfläche adsorbiertem CO aufgelistet werden.

- Für die Adsorptionslage CO, stehend über einem Na^+ -Ion (2 CO Moleküle pro Einheitszelle, zweidimensional), ist die Anzahl von Admolekülen, mit ca. $6 \times 10^{14}/\text{cm}^2$ abgeschätzt, gering.
- Durch die Herstellungsbedingungen (Spaltung eines Einkristalls an Luft, keine weitere Bearbeitung) und Ausheilen der kristallographischen Oberflächendefekte durch Tempern ist eine ideale Spaltfläche gegeben und damit die Oberfläche im Lichtstrahl sehr klein.
- Es besteht keine Kopplung virtueller Oszillatoren mit adsorbierten Oszillatoren wie in Metallsystemen, wo Pritchard und Horn¹⁹⁾ an Cu(100)-Einkristallflächen ein IR Signal von 2,5 % von $7,7 \times 10^{14}/\text{cm}^2$ adsorbierter CO Molekülen erhalten.
- Die Orientierung des elektrischen Feldvektors ist trotz Variation des Einfallswinkels von 0^0 auf 30^0 wegen der gegenüber Metallen geringeren Reflektivität des Natriumchlorids weiterhin ungünstig, da die in Abb. 7 für Metalle dargestellten Verhältnisse möglicherweise nicht zutreffen.
- Die IR-Ergebnisse an der CO-Adsorption an Metall-Einkristallflächen, die bisher vorliegen, sind aufgrund der Herstellung (Sägen, Elektropolieren, Sputtern) und der daraus resultierenden Oberflächenrauigkeit gegeben und nicht mit der NaCl(100) Spaltfläche vergleichbar.
- Die Spaltung der NaCl-Einkristalle an Luft passiviert die Oberfläche trotz anschließender Temperung und Reinigung durch Erhitzen unter Ultrahochvakuum für die Adsorption von CO.

Es scheint, daß alle aufgeführten Gründe zusammenwirken und den Infrarotnachweis verhindern. Die im Rahmen dieser Arbeit gegebenen apparativen Möglichkeiten sind ausgeschöpft.

Durch Einsatz eines Fourier-Transform-Interferometers und die damit gegebenen "software"-Möglichkeiten zur Empfindlichkeitssteigerung könnte der IR-Nachweis gelingen.



Abb. 39: TEM-Aufnahmen von unbehandelten NaCl(100)-Spaltflächen. Zur Präparation der Proben siehe 6.1.4.

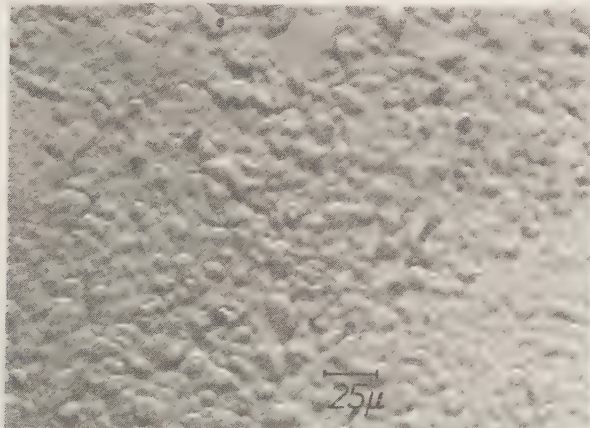


Abb. 40: TEM-Aufnahmen von polierten NaCl(100)-Spaltflächen. Zur Präparation der Proben siehe 6.1.4.

Eine Passivierung durch vorbelegte NaCl(100)-Flächen scheint nach SIMS⁺-Ergebnissen ⁹⁵⁾ des Arbeitskreises Wilsch im System KCl(100) nicht wahrscheinlich. Andererseits müßten dann IR-Spektren von an gebildeten Oberflächenverbindungen (NaCl + H₂O Luftkomponente; NaCl + CH₃OH der Politur der Kontaktflächen) adsorbiertem CO erhältlich sein. Eine Abhilfe kann letztlich nur dadurch erreicht werden, daß die (100)-Flächen unter Ultrahochvakuum erzeugt werden und sofort CO-Tieftemperaturadsorption erfolgt.

Die Gültigkeit der Oberflächenauswahlregeln erleichtern den IR-Nachweis an Metallflächen, wie angeführt wurde. Trotzdem sollte die Methode der Reflexions-Absorptions-Infrarotspektroskopie unter streifendem Einfallswinkel angewendet werden, da gerade hier offensichtlich sehr ideale Verhältnisse in Bezug auf senkrecht an einer (100)-Fläche adsorbiertes CO vorliegen.

Bei der hier gegebenen Nachweisempfindlichkeit von 0,05 % relativer Transmissionsänderung könnten im oben zitierten Metallsystem CO-Cu sogar noch 1/40 der Monoschicht erfaßt werden.

Der Einsatz der im Arbeitskreis Heidberg entwickelten Methode der resonanten Desorption nach Laserpulseinwirkung mit der Streckschwingungsfrequenz der adsorbierten Spezies, einer nach ersten Ergebnissen um eine Größenordnung möglicherweise empfindlichere Methode, scheitert bislang an dem Fehlen eines geeigneten Lasers im Frequenzbereich 2153 cm⁻¹, der Vollbelegungsfrequenz im System σ -CO-NaCl.

Aus den vorliegenden Ergebnissen kann möglicherweise geschlossen werden, daß CO an NaCl(100) senkrecht zur (100)-Oberfläche adsorbiert ist, sehr wahrscheinlich stehend über einem Na⁺-Ion. Das von Folman ³⁵⁾ für diese Adsorptionsgeometrie berechnete Adsorptionspotential von 18 kJ/mol stimmt gut mit der in 3.1.1.3. bestimmten isothermen Adsorptionswärme bei verschwindender Belegung überein.

Es kann diese Aussage zur Adsorptionsgeometrie möglicherweise auf KBr(100) Adsorbentien erweitert werden, da hier analoge Ergebnisse vorliegen.

Es gelingt kein IR-Nachweis bei 0° Einfallswinkel auf optisch polierten KBr(100)-Spaltflächen, während auf KBr(Film) der IR-Nachweis gelingt ¹⁰⁹⁾.

+) Secondary Ion Mass Spectrometry

3.2. Adsorption von CO an Ni-Adsorbentien

Mit Alkalihalogeniden als Substrate können Metallfilme bis maximal 1000 Å Dicke mit Hilfe der IR-Kryospektroskopie in Transmission als Adsorbens vermessen werden (siehe dazu Anhang 6.2.). Im Rahmen dieser Arbeit sollten am Adsorptionssystem CO-Nickel, wohl eines der wichtigsten und meistuntersuchten Systeme, erstmals Messungen bei Temperaturen des flüssigen Heliums an möglichst definierten Filmen ausgeführt werden.

Um den Einfluß der Struktur des Adsorbens auf die Frequenzen und Intensität der IR-Absorption des adsorbierten CO zu erforschen, wurden verschiedene Nickeladsorbentien auf NaCl-Substrat aufgedampft und im Temperaturbereich 25 K - 300 K mit Kohlenmonoxid belegt. Dabei wurde jeweils nur eine Substratfläche mit Metall bedampft und spektroskopiert. Es werden im folgenden die Infrarotabsorptionen der Adsorbate bei verschiedenen CO-Gleichgewichtsdrukken von 10^{-11} mbar bis 10^{-1} mbar gezeigt.

Ziel und Blickrichtung waren der Nachweis der Adsorption bei diesen tiefen Temperaturen und damit Einblick und Aufklärung von Tieftemperaturadsorptionsmechanismen im Chemisorptionssystem CO-Nickel im Vergleich zu den Ergebnissen im Physisorptionssystem CO-NaCl. Durch die mögliche Gültigkeit der Oberflächenauswahlregeln aufgrund der Kopplung der virtuellen Oszillatoren mit den Adsorbatschwingungen sollte der IR-Nachweis bereits geringster Belegungen in einem Metalladsorptionssystem möglich sein.

Es wurden die Bedingungen für die Herstellung epitaktischer Nickelfilme auf (100)NaCl und monokristalliner (111) Nickelfilme auf (100)NaCl aus der Literatur angewendet, um metallische Eigenschaften und homogene Oberflächen zu erzeugen (siehe dazu Anhang 6.1.). Restgasdrucke im 10^{-10} mbar Bereich während der Filmherstellung sollten ultrahochvakuausaubere Oberflächen garantieren. Aus der Infrarotabsorption der reinen unbelegten Nickelfilme wurde der Extinktionskoeffizient bestimmt (siehe dazu Anhang 6.2.). Die Filme wurden ex situ mit Hilfe von elektronenmikroskopischen Aufnahmen und röntgendiffraktometrischen Strukturanalysen charakterisiert (siehe dazu Anhang 6.3.). Durchschnittliche Schichtdicken wurden mit Hilfe quantitativer kolorimetrischer Mikroanalyse des Nickel-Diacetyldioxin-Komplexes bei 450 nm bestimmt.

In der Diskussion werden die bisherigen IR-Arbeiten am Adsorptionssystem CO-Nickel tabellarisch aufgeführt und die hier erhaltenen Ergebnisse eingeordnet.

3.2.1. Nickelpartikel in NaCl-Matrix auf NaCl (100)-Spaltfläche

Die Nickelpartikel in der NaCl-Matrix wurden durch gleichzeitige Verdampfung von Nickel und NaCl mit dem Metall-Alkalihalogenid-Doppelverdampfer (siehe 2.2.) bei Raumtemperatur im Hochvakuum hergestellt. Die IR-Absorption durch die Ni-Teilchen betrug 18,3 %, kompensiert auf 100 %. Unmittelbar danach wurde CO, ausgehend von 1×10^{-7} mbar Basisdruck, bis 1×10^{-1} mbar zugegeben. Diese Bedingungen sind ähnlich den Verhältnissen gewählt, bei denen üblicherweise Metallteilchen auf Trägerkatalysatoren oder in Matrizen hergestellt werden. In Abb. 42a ist die IR-Basislinie vor der CO-Zugabe nach Adsorbens-Herstellung und in 42b das Infrarot-Absorptionsspektrum nach CO-Zugabe bei 300 K dargestellt. Eine breite Absorption durch an Nickel adsorbiertes CO von maximal 1 % bei ca. 2032 cm^{-1} ist zu erkennen. Auf 100 % kompensiert, entspräche dies einer Absorption von 2,3 %. Nach Einkühlen auf 77 K (Spektrum c) ist neben einer CO-Nickel-Absorption von 1 % bei ca. 2041 cm^{-1} eine Absorption von 1,8 % bei 2155 cm^{-1} , zugehörig der CO-NaCl-Adsorption, zu erkennen. Bei Einstellung höherer Drucke ($4,5 \times 10^{-1}$ mbar) wachsen beide Banden (Spektrum d) auf 1,3 % bei 2043 cm^{-1} , bzw. 3,2 % bei 2152 cm^{-1} . Letztere Wellenzahl zeigt für das System CO-NaCl bereits Vollbelegung bei einer Absorption von 7,7 %, kompensiert auf 100 % Transmission. Die Zahl der möglichen Adsorptionsplätze ist also gegenüber den NaCl-Filmen, geschildert in 3.1.1., stark beschränkt. Die Angabe der Frequenzen ist bei diesen breiten Nickel-CO-Banden unscharf und sollte ersetzt werden durch die Angabe eines Absorptionsbereiches von 2086 cm^{-1} bis 1955 cm^{-1} , obwohl bei Vergleich der Spektren b und d ein Frequenzshift von ca. 10 cm^{-1} bei größerer Belegung erkennbar ist. In Abb. 41 ist die transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme für die Nickelpartikel gezeigt. Man erkennt Teilchengrößen von 10 - 100 μm , neben mindestens ebenso großen NaCl-Flächen. Zur Präparation der TEM-Proben siehe 6.3.

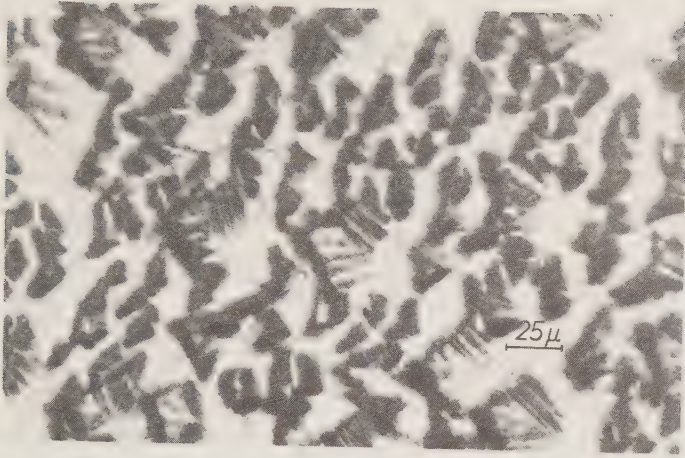


Abb. 41: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme (TEM) von Nickelteilchen in einer NaCl-Matrix

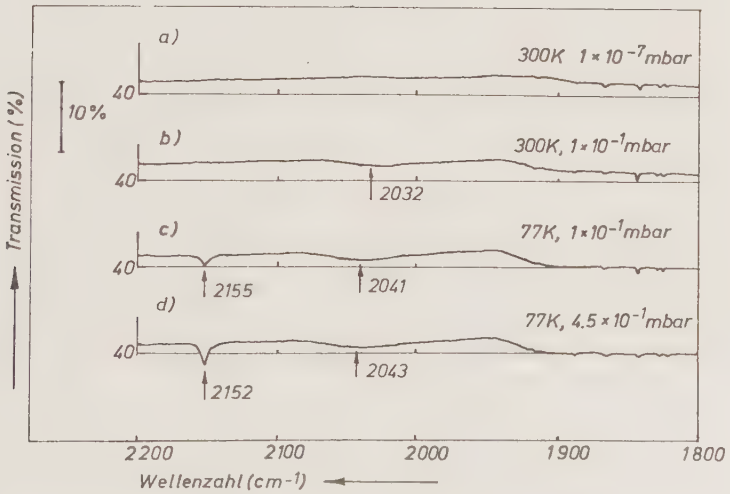


Abb. 42 a-d: Infrarotabsorptionen von Kohlenmonoxid, adsorbiert an Nickelteilchen in einer NaCl-Matrix

3.2.2. Epitaktische Nickelfilme auf NaCl (100)-Spaltfläche

In Abb. 43a ist das IR-Absorptionsspektrum von einem unbelegten monokristallinen Nickelfilm bei 41 K und $3,5 \times 10^{-10}$ mbar Restgasdruck dargestellt.

Das zugehörige Restgasmassenspektrum ist in Abb. 17 gezeigt. Der 428 Å dicke Film wurde bei 320 K mit einer Aufdampfrate von $0,6 \text{ Å s}^{-1}$ und einem Restgasdruck von $1,3 \times 10^{-9}$ mbar auf einen ultradünnen NaCl Film auf (100)-Spaltflächensubstrat aufgedampft. Der NaCl-Film wurde bei einem Restgasdruck von $4,5 \times 10^{-9}$ mbar und Raumtemperatur aufgedampft. Die Restgasmassenspektren während der Herstellung der Filme sind in Abb. 44 und Abb. 45 dargestellt. Die Partialdrucke der Restgase sind angegeben. Die Abkühlung auf 77 K erfolgte innerhalb von 60 min, die Abkühlung auf 41 K innerhalb von 5 min, 15 min später.

Die IR-Basislinie 43a ist glatt im Bereich $2200 - 2000 \text{ cm}^{-1}$. Mögliche Verschmutzungen des Films durch Restgase sind $< 0,2 \%$ Absorption. Bei 1937 cm^{-1} erscheint eine erhöhte Transparenz von ca. 2 %, zugehörig den KBr-Fenstern und dem Substrat. Bei tieferen Wellenzahlen treten Rotationswasserbanden von max. 1 % Absorption auf, die trotz Spülung des Probenraumes mit trockener Luft oder Einsatz der Kompensationszelle bei dem hier gewählten hohen Spaltprogramm zur Empfindlichkeitssteigerung, nicht weiter unterdrückt werden können.

Die durchschnittliche spektrale Auflösung der Spektren der Abb. 43 bei 2000 cm^{-1} ist $< 0,9 \text{ cm}^{-1}$ bei einer geometrischen Spaltbreite von 140 µm . Die Spektren sind von 9 % apparenter Transmission bei 4000 cm^{-1} kompensiert auf 72 %.

Die Spektrienfolge b-f der Abb. 43 beschreibt die Tieftemperaturadsorption der ersten 4 Zugaben, jeweils nach erfolgter CO Zugabe bei 41 K Proben temperatur. Die maximalen Einlaßdrucke und die Drucke während der Spektrenaufnahme sind angegeben. In Abb. 46 ist als Beispiel ein Restgasmassenspektrum nach einer CO Zugabe abgebildet. Nach jeder Zugabe wird durch die heliumgekühlten Tankflächen das CO weggepumpt. Nach der 1. Zugabe (b) ist eine Absorption von ca. $0,2 \%$ bei 2152 cm^{-1} von $\mu\text{-CO-NaCl}$ zu erkennen (besser erkennbar in den Originalspektren). Es bildet sich aufgrund des niedrigen CO-Druckes und der hohen Temperatur von 41 K keine $\bar{\alpha}\text{-CO}$ -Phase. Die Absorption von an Nickel adsorbiertem CO liegt unter 0,2 %. Nach der 2. Zugabe (c) wächst der $\mu\text{-CO-NaCl}$ -Peak bei 2152 cm^{-1} , CO-Ni-Absorption noch $< 0,2 \%$. Analoge Verhältnisse ergeben sich nach der 3. Zugabe (d).

Nach der 4. Zugabe (e) sind breite Absorptionen von 1 % für μ -CO-NaCl und 0,5 % für CO-Ni bei ca. 2078 cm^{-1} zu erkennen.

Spektrum f wurde erhalten nach einer Erwärmung des Systems von 41 K auf 48 K für 20 s und Wiederabkühlung auf 41 K. Eine breite σ -CO-NaCl Bande mit 1,5 % Absorption bei 2157 cm^{-1} und einer Halbwertsbreite von ca. 10 cm^{-1} ist jetzt neben einer vergrößerten flachen CO-Ni Bande von 0,5 % Absorption erkennbar.

Es erfolgen Zugaben 5 und 6 (Spektren g und h). Der CO-NaCl-Peak wächst auf 1,5 % Absorption, die breite CO-Ni-Absorption erreicht 0,7 %. Spektrum i wurde nach Erwärmung des Systems von 41 K auf 49 K und Wiederabkühlen erhalten. Spektrum j wurde nach einer CO-Zugabe bis 10^{-5} mbar aufgenommen. Neben 1,6 % Absorption bei 2154 cm^{-1} für σ -CO-NaCl ist, wie auch bereits im Spektrum i, $\bar{\alpha}$ -CO-Phase bei 2138 cm^{-1} zu erkennen (ca. 0,2 %). Die IR-Absorption von CO, adsorbiert an Ni, ist breit mit 0,5 % Maximum bei 2079 cm^{-1} . Dieses Spektrum ist bei höherer Auflösung und höherer Verstärkung in Abb. 47 noch einmal dargestellt. Im folgenden sind die "Aufwärmespektren" nach Ende des flüssig-Helium-Kryobetriebes gezeigt. Es erfolgen durch die Erwärmung der Tanks laufend innere CO Zugaben. Die Drucke und Temperaturen bei Spektrenaufnahme sind angegeben. Spektrum k bei 51 K und 2×10^{-7} mbar unterscheidet sich durch das Anwachsen des Signals von $\bar{\alpha}$ von Spektrum j. Nach Erwärmen auf 57 K und bei $9,3 \times 10^{-4}$ mbar (Spektrum l) sind neben den Absorptionen von σ -CO-NaCl (1,6 % Maximum bei 2154 cm^{-1}) und $\bar{\alpha}$ -CO (0,5 % Maximum bei 2138 cm^{-1}) bereits 2 Maxima von CO-Ni mit fast 1 % Absorption zu erkennen. Spektrum m bei 71 K und 1×10^{-1} mbar besitzt Absorptionen von 1,8 % für σ -CO-NaCl, 0,8 % von $\bar{\alpha}$ -CO sowie für CO-Ni mehrere Peaks bei 2067 cm^{-1} (1,5 %), 2033 cm^{-1} (1 %) und 1970 cm^{-1} (1,3 %). Dazu auch eine Absorption bei 1897 cm^{-1} . Bereits bei 90 K ist die Struktur von Spektrum m verschwunden. Ab 104 K desorbiert CO von NaCl, wie in Spektrum o zu sehen ist. Bei 109 K (Spektrum p) ist das CO von NaCl fast völlig desorbiert, die CO-Ni-Absorption ist 1 % bei ca. 2073 cm^{-1} . Die Spektren q, r und s, aufgenommen bei 110 K, 116 K und 134 K unterscheiden sich nicht. Spektrum t, aufgenommen bei 151 K und $2,5 \times 10^{-4}$ mbar, dokumentiert eine vergrößerte CO Adsorption an Ni. Die IR-Absorption von CO-Ni steigt auf 1,6 % bei 2064 cm^{-1} . Spektrum u bei 265 K und 3×10^{-7} mbar zeigt eine auch bei Raumtemperatur nicht abpumpbare Absorption von ca. 0,2 % bei ca. 2021 cm^{-1} .

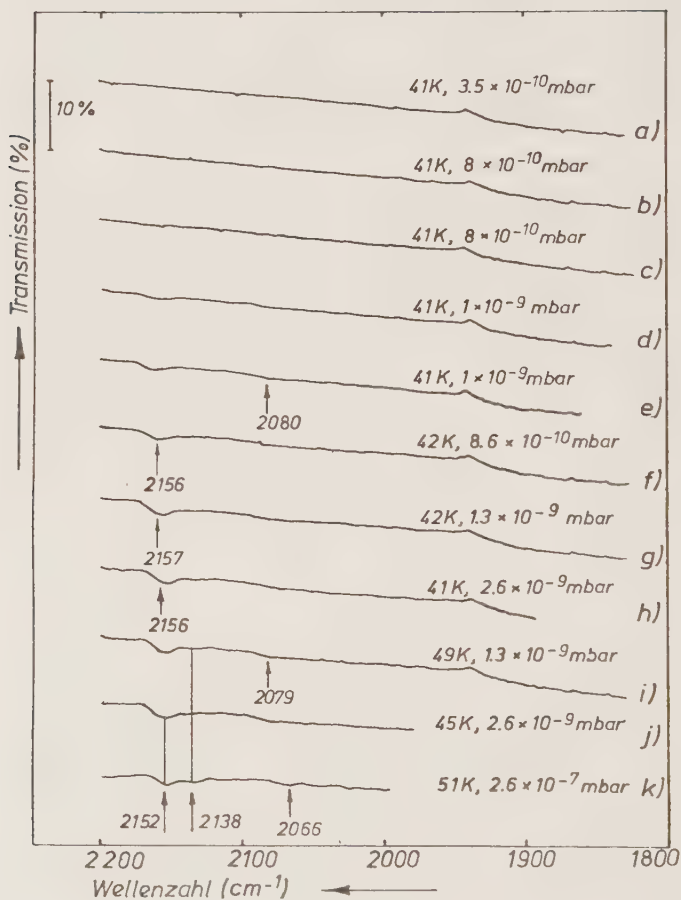


Abb. 43 a-k: CO-Adsorption an Ni (100)-Film

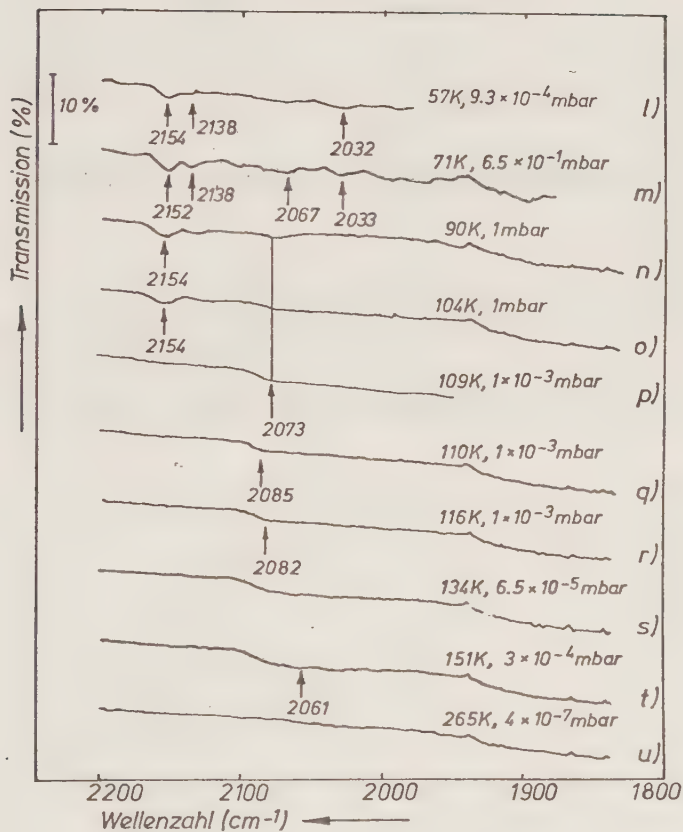


Abb. 43 l-n: CO-Adsorption an Ni (100)-Film

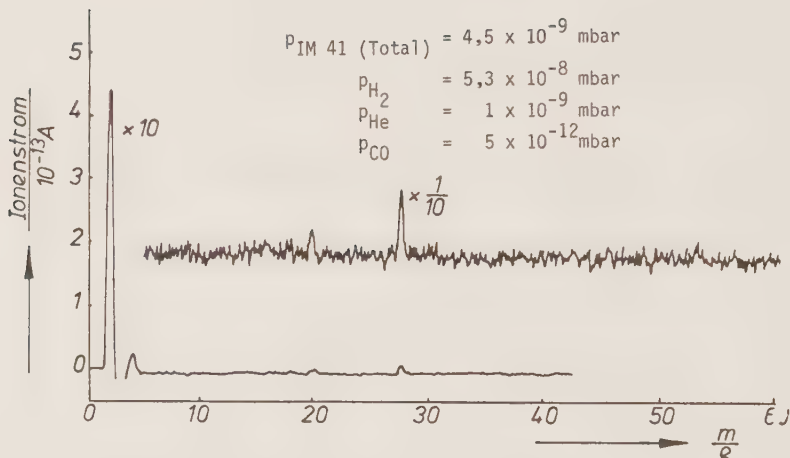


Abb. 44: QMS Restgasanalyse während der NaCl-Filmherstellung

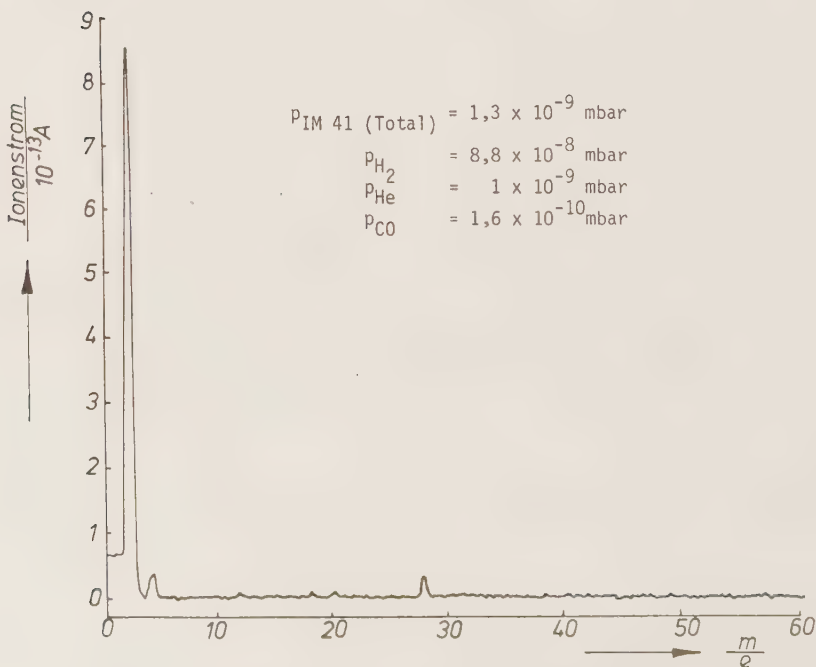


Abb. 45: QMS Restgasanalyse während Nickelfilmherstellung

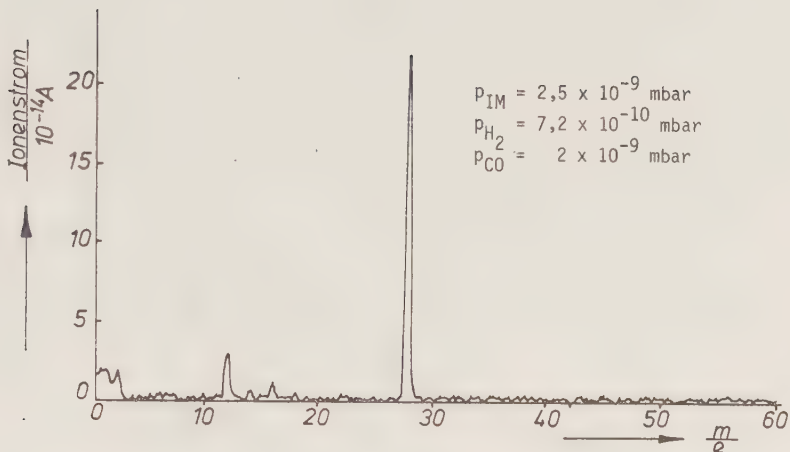


Abb. 46: QMS Restgasanalyse nach CO-Einlaß, Ausführung siehe 3.1.1.1.

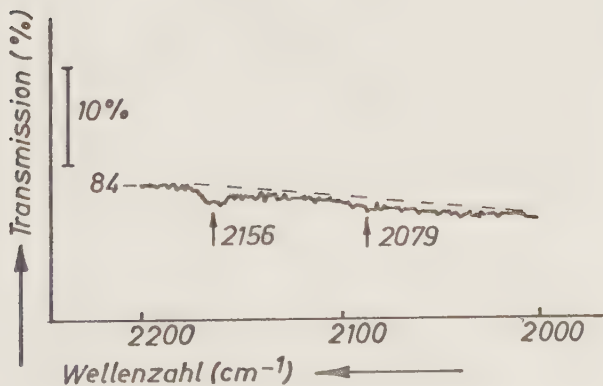


Abb. 47: Spektrum der Abb. 43i mit Auflösung $0,6 \text{ cm}^{-1}$

Mit den in 6.1.2. für die Herstellung von epitaktischen Nickelfilmen angegebenen Herstellungsbedingungen werden Adsorbentien erzeugt, die aufgrund der hohen kristallographischen Ordnung nach Belegung mit CO nur geringe Infrarotabsorption zur Folge haben. Der Einsatz der Mittelwertbildung der Spektren, wie in 3.1.2.1. beschrieben, ist in Abb. 48 dargestellt. Es sind die IR-Absorptionen von σ -CO-NaCl und CO-Nickel nach vierfacher Mittelwertbildung an einem bei $T = 300$ K hergestellten Nickelfilm auf (100) NaCl-Film bei 77 K und steigender CO-Belegung gezeigt.

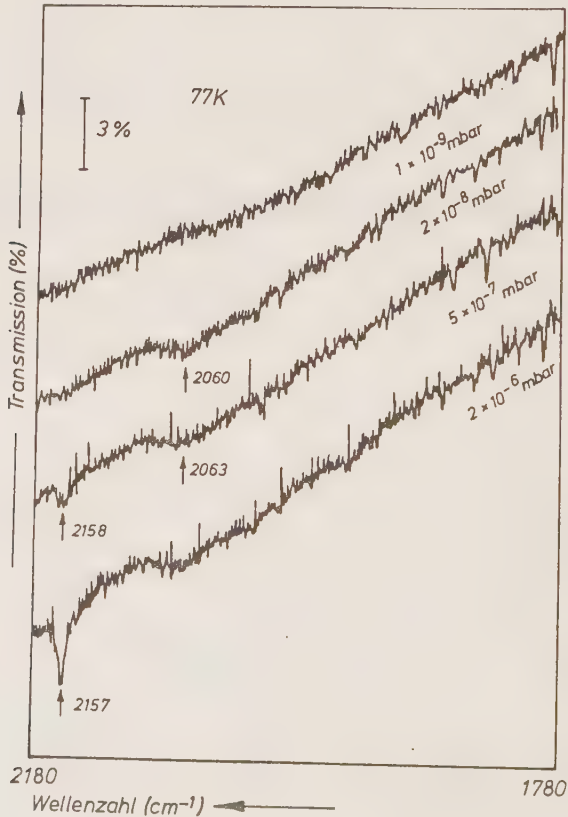


Abb. 48: IR-Absorption von σ -CO-NaCl-Film und CO-Ni-Film nach 4facher Mittelwertbildung

An Filmen, die bei 300 K hergestellt wurden, konnte nach 50stündigem Tempern bei 1×10^{-9} mbar und Raumtemperatur kein Infrarotnachweis nach CO-Absorption bei 77 K erhalten werden.

3.2.3. (111) Nickelfilme auf NaCl-Film auf NaCl(100)-Spaltfläche

Nickelfilme, die unter Ultrahochvakuum bei Temperaturen ≤ 77 K auf NaCl (Film) hergestellt wurden, zeigten ausschließlich (111)-Reflexe (siehe 6, 1.2.). Nach TEM Aufnahmen der nach dem Adsorptionsexperiment bis Raumtemperatur getemperten Filme (siehe Abb. 51) liegen diskontinuierliche Filme mit Kristalliten der durchschnittlichen Größe $0,2 \mu\text{m}$ vor. Im folgenden werden die Ergebnisse von Tieftemperaturadsorptionen von CO an (100) Nickelfilmen, ausgeführt in verschiedenen Temperaturbereichen, beschrieben.

3.2.3.1. Adsorbenstemperatur > 77 K

In Abb. 49 sind die IR-Spektren von reinen und mit CO bei 77 K bedeckten Nickelfilmen von ca. $90 \text{ \AA}$ Dicke dargestellt. Bereits nach der 1. Zugabe bis zu einem Maximaldruck von 1×10^{-8} mbar für 10^2 s ist das dem System CO-Nickel zugehörige IR-Signal bei 2090 cm^{-1} mit ca. 7 % Absorption voll ausgebildet, während vom System CO-NaCl IR-Absorptionen erst bei weiteren Zugaben erhalten werden (siehe Spektrum c und d). Die CO-Nickel-Infrarotabsorption zeigt einen anormalen Transmissionseffekt, der offensichtlich durch den stark kristallinen Film verursacht wird. Desorbiert man durch Erwärmen, was bei laufender Pumpe näherungsweise isobar möglich ist, erscheint bei 160 K eine zweite IR-Bande bei 2060 cm^{-1} . Bei noch höherem Erwärmen, auf Raumtemperatur, verbleibt eine breite Absorption im Bereich 2100 cm^{-1} bis 1900 cm^{-1} . Kühlt man einen bei 77 K hergestellten und bei Raumtemperatur für Stunden getemperten und abgepumpten Nickelfilm wieder auf 77 K bei einem CO-Druck von 5×10^{-3} mbar ab, erscheint wie in Abb. 50 a dargestellt, eine IR-Absorption von 2 % bei einer Wellenzahl von 2064 cm^{-1} . Dampft man auf dieses System einen neuen Nickelfilm zu insgesamt $243 \text{ \AA}$ Dicke, was zu einer apparenten Transmission von 18 % bei 4000 cm^{-1} führt, wird nach CO-Zugabe bis 1×10^{-7} mbar das unter b) dargestellte Spektrum erhalten. Neben der unverändert vorhandenen Absorption bei 2064 cm^{-1} kann wieder eine IR-Absorption von 6 % bei 2090 cm^{-1} , zugehörig on-top gebundenem Kohlenmonoxid bei maximaler Belegung, auf einem bei 77 K herge-

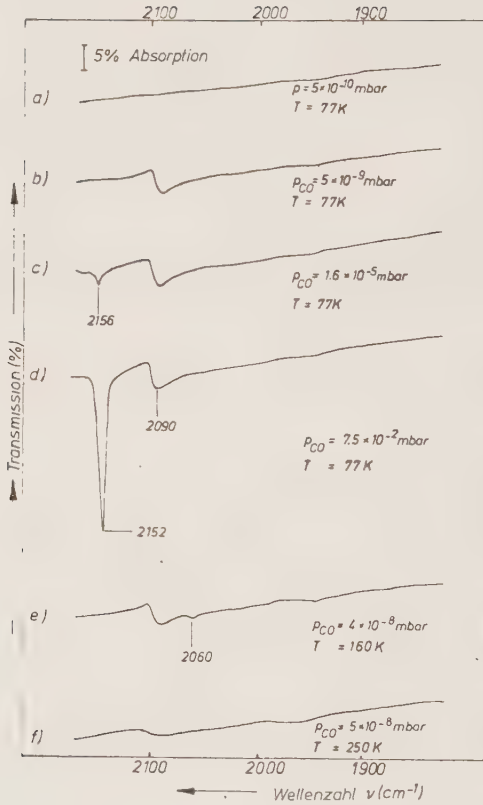


Abb. 49: IR-Absorption von CO adsorbiert an Nickelfilm, der bei $T = 77 K$ $p = 8 \times 10^{-10}$ mbar auf NaCl Film aufgedampft wurde; Filmdicke 90 Å.
a) Basisspektrum vor CO-Zugabe
b - d) CO-Zugaben
e - f) Aufwärmverhalten, Desorption

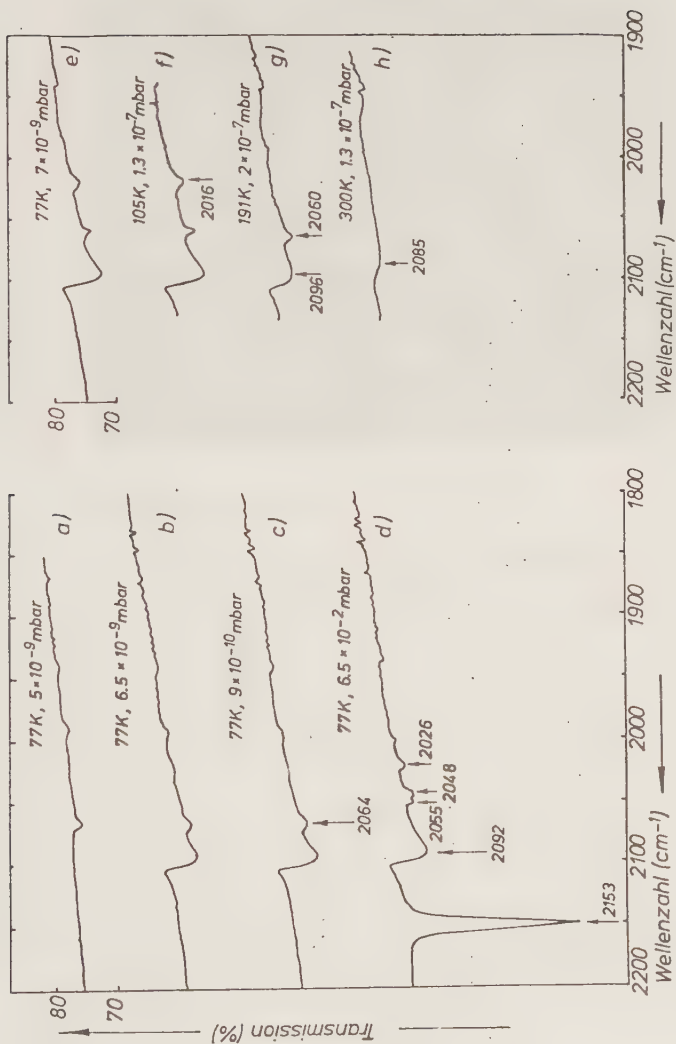


Abb. 50: Infrarotabsorption CO-Nickelfilm

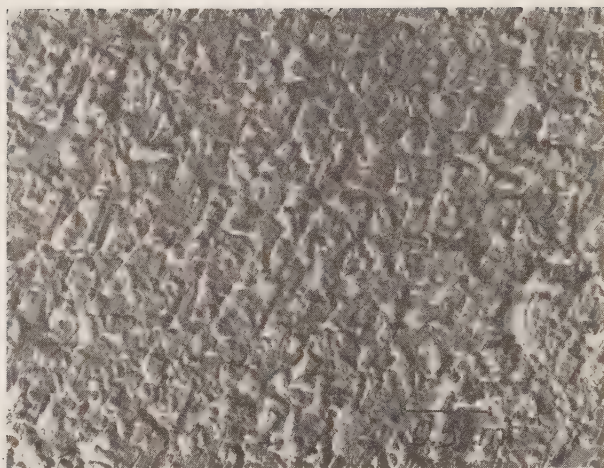


Abb. 51: TEM Aufnahme diskontinuierlicher Nickel (111)-Filme

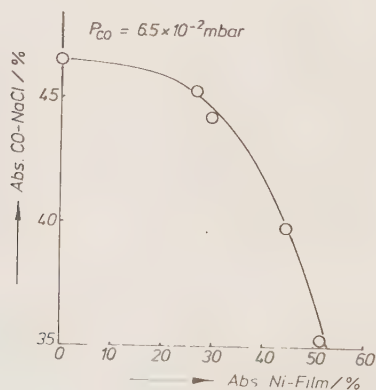


Abb. 52: IR-Absorption von CO-NaCl Film der Wellenzahl 2153 cm^{-1} bei $T = 77 \text{ K}$ und $p = 6,5 \times 10^{-2} \text{ mbar}$ CO-Druck als Funktion wachsender Ni-Filmdicke

stellten Ni-Film beobachtet werden. Dieses Spektrum b kann durch 12 h Abpumpen auf 9×10^{-10} mbar bei 77 K nicht verändert werden, wie das Spektrum c zeigt. Durch Erhöhung des CO-Druckes auf $6,5 \times 10^{-2}$ mbar wächst die σ -CO-NaCl IR-Absorption bei $T = 77$ K auf 35,2 %, kompensiert auf 100 %, wie in Spektrum d dargestellt. Bei diesem CO-Druck können weitere Ni-CO-Spezies erzeugt werden. Nach Abpumpen auf 7×10^{-9} mbar verbleiben drei dem CO-Nickel-Adsorptionssystem angehörenden Absorptionen bei 2096 cm^{-1} , 2060 cm^{-1} und 2016 cm^{-1} (Spektrum e). Die Spektren f, g und h sind während der Aufwärmung des Systems aufgenommen. Die Temperaturen und Drucke während der Spektrenregistrierung sind angegeben. Die Bande bei 2016 cm^{-1} kann als erste abgepumpt werden, was ihrem Erscheinen als Hochdruckspezies entspricht. Ein Rückgang der Absorption geht mit einer starken Verbreiterung einher. In Abb. 52 sind die Absorptionen des σ -CO-NaCl Systems bei 77 K und $6,5 \times 10^{-2}$ mbar CO-Druck als Funktion wachsender Nickelfilmdicke aufgetragen. Es kann auf freie NaCl-Adsorptionsplätze in der heterogenen Nickelfilmoberfläche geschlossen werden, was die TEM-Aufnahmen bestätigen (siehe Abb. 51).

3.2.3.2. Adsorbenstemperatur > 25 K

Die Infrarotabsorption eines reinen, $200 \text{ \AA}$ dicken Ni(111)-Films ist in Abb. 53a dargestellt. Der Ni-Film wurde bei Flüssig-Helium-Kühlbetrieb im Temperaturbereich (77 - 57) K hergestellt und unmittelbar nach der Herstellung auf $(25 \pm 5) \text{ K}$ Probenhaltertemperatur bei einer Probenhaltertemperatur von $(15 \pm 1) \text{ K}$ abgekühlt. Diese IR-Basislinie ist unverändert gegenüber der bei 77 K. Die Drucke und Probenhaltertemperaturen während der Aufnahme der IR-Spektren der Tieftemperaturadsorption sind in Abb. 53 angegeben.

Nach der 1. Zugabe von Kohlenmonoxid, bis zu einem max. Einlaßdruck von $2,6 \times 10^{-8}$ mbar für ca. 10^2 s , wurde das Spektrum b aufgenommen, das sich auch dann nicht ändert, wenn wieder auf $6,5 \times 10^{-10}$ mbar abgepumpt wird. Es erscheinen nur IR-Banden bei 2138 cm^{-1} und 2153 cm^{-1} , die zu metastabilem α -festkörperartigem $\bar{\alpha}$ -CO und dem Adsorptionssystem μ -CO-NaCl gehören. Auch nach der 2. Zugabe bis $3,6 \times 10^{-7}$ mbar für ca. 10^2 s ist keine IR-Absorption der CO-Chemisorption an Nickel nachweisbar (Spektrum c). Die Absorptionen bei 2138 cm^{-1} und 2153 cm^{-1} wachsen.

Erst nach Erwärmen für 10^2 s um 10 K (Spektrum d und e) und dem damit ver-

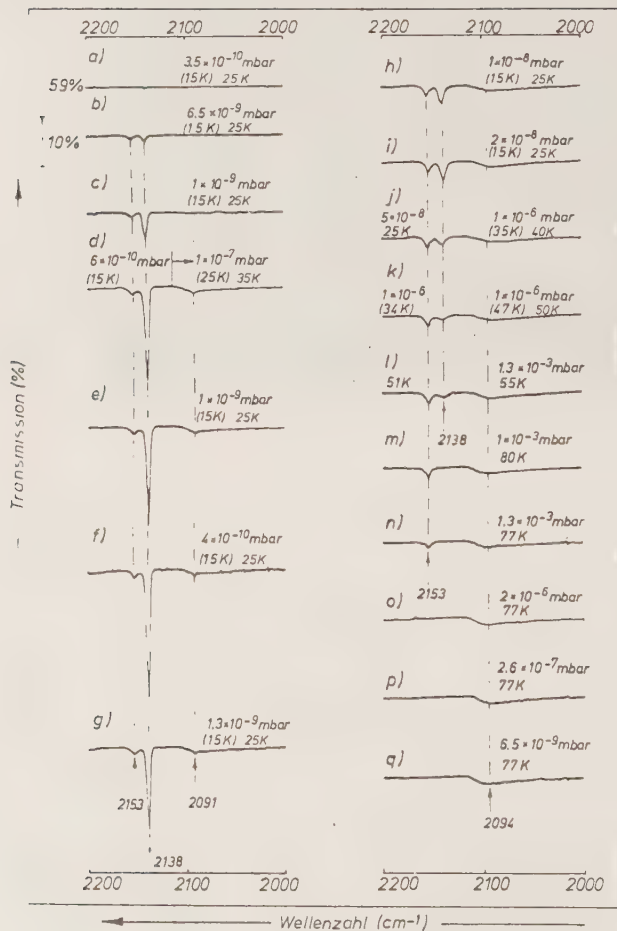


Abb. 53 a - q: Tieftemperaturadsorption von CO an Ni (111)-Film auf NaCl-Film auf Spaltflächensubstrat NaCl(100)

bundenen Druckstoß in den 10^{-7} mbar Bereich kann eine breite Absorption mit einem Maximum bei ca. 2095 cm^{-1} , herrührend von chemisorbiertem CO an Nickel, beobachtet werden. Dieser ist die Absorption des ^{13}C Isotopensignals des " α -CO-Festkörpers" bei 2091 cm^{-1} überlagert.

Das Spektrum f wurde nach Einwirken von ca. 100 CO_2 -Laserpulsen der Frequenz 1067 cm^{-1} einer durchschnittlichen Energie von ca. 7 mJ bzw. max. Leistungen von $0,2\text{ MW} \cdot \text{cm}^{-2}$ auf das System, wie es durch Spektrum e beschrieben wurde, aufgenommen. Es ist ein Anwachsen des $\bar{\alpha}$ -CO-Signals ohne eine Änderung der Signale der beiden Adsorptionsphasen zu beobachten, obwohl während der Zeitspanne der Lasereinwirkung und der Aufnahme des Spektrums f die Temperatur und der Druck konstant waren.

Das Spektrum g wurde nach einer kurzen Erwärmung des Probenhalters auf maximal 31 K und folgender Wiedereinkühlung auf 15 K aufgenommen. Phase $\bar{\alpha}$ -CO ist sublimiert. Völlige Absublimation kann durch Erwärmung auf 31 K für ca. 500 s erreicht werden. Nach Wiedereinkühlung auf 15 K erhält man die Spektren h und i, d.h. es tritt eine Wiederbedeckung mit $\bar{\alpha}$ -CO ein, bei vorhandener Vollbelegung in den Systemen CO-NaCl und CO-Ni. Die Spektren j - m wurden während der Erwärmung des Systems auf 80 K aufgenommen.

Die Absorption bei 2138 cm^{-1} verschwindet völlig bei konstanten Verhältnissen in den Adsorptionssystemen CO-NaCl (2153 cm^{-1}) und CO-Ni (2094 cm^{-1}). Die Spektren n - q beschreiben die Desorption des an NaCl adsorbiertem CO bei 77 K. Als nicht abpumpbar bei 77 K verbleibt die Chemisorptionsphase CO-Ni bei $6,5 \times 10^{-9}$ mbar, beobachtbar bei einem Bandenmaximum von 2094 cm^{-1} (breit) einer Absorption von 2,8 %, kompensiert auf 100 %.

Die isobare Desorption bei etwa 5×10^{-8} mbar ist in den Spektren der Abb. 54 a - o dargestellt. Die Probe wurde von 77 K auf 273 K erwärmt. Bis 180 K bleibt die IR-Absorption von CO-Nickel erhalten (Spektren a - j). In den Spektren k - m geht mit einem Sinken der IR-Absorption ein Frequenzshift des Absorptionsmaximums von 2090 cm^{-1} bis ca. 2075 cm^{-1} einher. In Spektrum o ist eine IR-Absorption von 2 %, kompensiert auf 100 %, bei 2044 cm^{-1} gerade noch erfaßbar. Durch diese Temperung des Nickelfilms von 15 K Probenhaltertemperatur auf 273 K sinkt die Transmission bei 2200 cm^{-1} um 1 %. Durch Zugabe bis auf 1×10^{-3} mbar Kohlenmonoxid bei 273 K kann wieder, wie in Abb. 55 a - d dargestellt, eine IR-Absorption bei 2069 cm^{-1} beobachtet werden, die abpumpbar ist. Wiedereinkühlung auf 77 K und Zugabe bis 1×10^{-3} mbar läßt die IR-Absorption von adsorbiertem CO an NaCl bei 2153 cm^{-1} (ca. 0,4 %) (ca. 0,4 %)

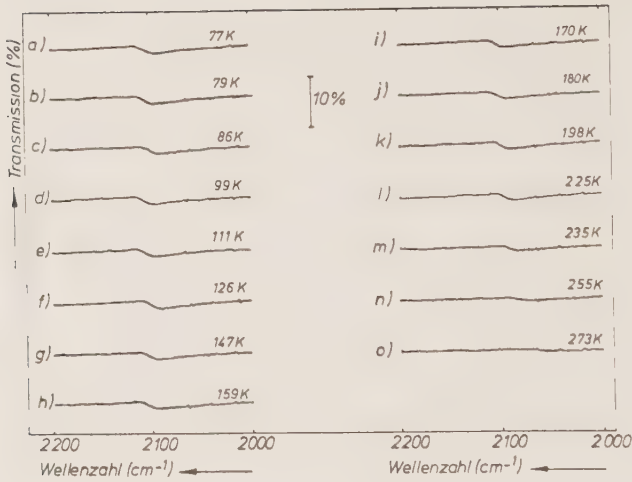


Abb. 54: Isobare Desorption im System CO-Nickel bei 5×10^{-8} mbar

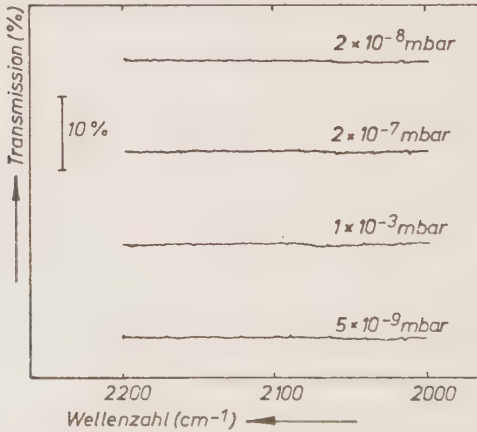


Abb. 55: Adsorption und Desorption bei 273 K im Adsorptionssystem CO-Ni

neben einer IR-Absorption bei 2062 cm^{-1} (0,2 %) von adsorbiertem CO an Nickel erscheinen.

Bei Wiederholung der Tieftemperaturadsorption mit Nickelfilmen, die im Temperaturbereich 77 K bis 60 K hergestellt wurden, konnten bei einer Probenhaltertemperatur von 18 K die bereits geschilderten Tieftemperaturadsorptionsphänomene verifiziert werden. Dazu brachte der in Abb. 56 a - j dargestellte Versuch das Ergebnis, daß auch polierte NaCl Substrate gleiche Ergebnisse liefern. Spektrum a ist die IR-Absorption eines reinen Nickelfilms bei $3,3 \times 10^{-10}$ mbar und 18 K Probenhaltertemperatur.

Kohlenmonoxidzugabe bei diesen Temperaturen auf 1×10^{-8} mbar für 60 s bringt, wie in Spektrum b gezeigt, folgendes Ergebnis: Bei 2152 cm^{-1} ist die IR-Absorption von 0,8 %, zugehörig $\mu\text{-CO-NaCl}$, und bei 2138 cm^{-1} das $\bar{\alpha}\text{-CO}$ mit 0,3 % zu beobachten.

Erst CO-Zugabe bis 3×10^{-7} mbar (10 s) und gleichzeitige Erwärmung des Probenhalters um 4 K läßt den Infrarotnachweis der Adsorptionsphase CO-Nickel zu (Spektrum c). Nach Erwärmen und Wiedereinkühlen auf 18 K Probenhaltertemperatur kann das Spektrum d erhalten werden. Die Adsorptionsphase CO-Nickel, mit 2 % Absorptionsmaximum bei 2090 cm^{-1} und das gegenüber Spektrum c durch Absublimation verringerte Festkörpersignal sind zusammen mit der IR-Absorption (2,5 %) von adsorbiertem CO an NaCl bei 2152 cm^{-1} zu beobachten. Eine dritte Zugabe bis $4,5 \times 10^{-7}$ mbar ist vor Aufnahme des Spektrums e erfolgt. Spektrum g konnte nach Zugabe auf 3×10^{-6} mbar CO Druck erhalten werden. Das Festkörpersignal ist kräftig angewachsen, die Halbwertsbreite beträgt 4 cm^{-1} . Es scheint eine α -festkörperartige Form mit einer Verbreiterung vorzuliegen. In den Spektren h - j erwärmt sich das System. Im Spektrum j ist bei 77 K Probenhaltertemperatur kein Festkörpersignal mehr zu erkennen. Die IR-Absorption von CO-NaCl und CO-Nickel sind gleich 2 %. Spektrum j zeigt das inverse Spektrum zu b. Bei 77 K und $6,5 \times 10^{-7}$ mbar ist nur die IR-Absorption von adsorbiertem CO an Nickel zu erkennen.

Es ist möglich, weitere NaCl und Nickelfilme aufzudampfen. In Abb. 57 c ist die Wirkung einer NaCl Filmaufdampfung bei gegebener CO-Nickel Adsorption bei 77 K zu sehen. Die IR-Absorption CO-Nickel sinkt durch das NaCl Aufdampfen um ca. 0,8 %. Kühlt man (siehe d) auf 18 K Probenhaltertemperatur ab, so vergrößert sich die CO-Nickel-IR-Absorption nach weiterem Nickel-Filmaufdampfen bei einem Restgasdruck von $1,5 \times 10^{-9}$ mbar (CO), ohne daß eine IR-Absorption von an NaCl adsorbierten CO erscheint. Erst nach einer

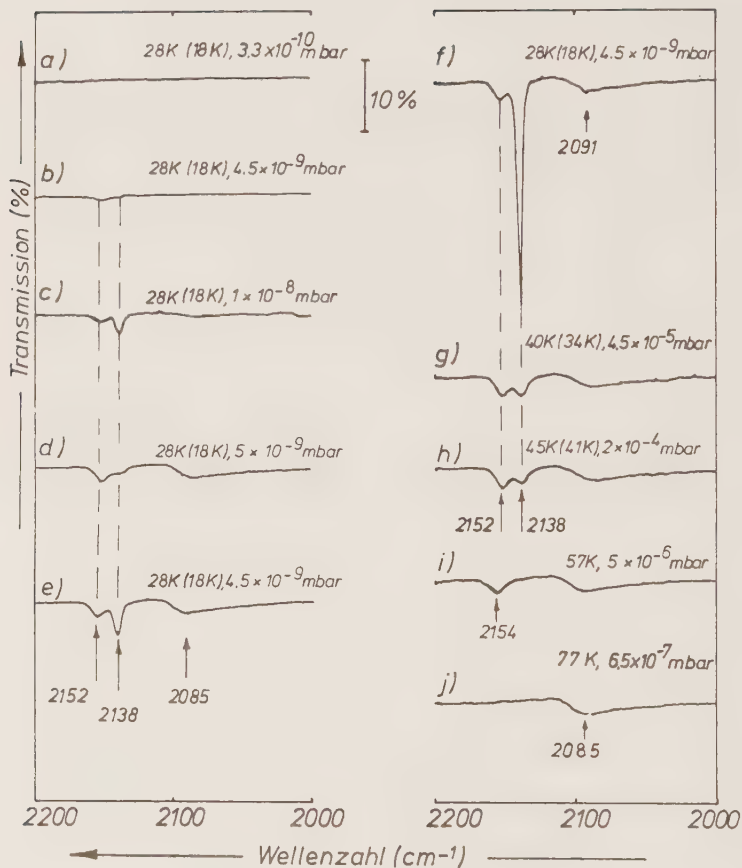


Abb. 56 a - j: Tieftemperaturadsorption von CO an Ni (111)-Film auf NaCl-Film auf poliertem NaCl (100) Substrat; Probenhaltertemperaturen sind in Klammern angegeben

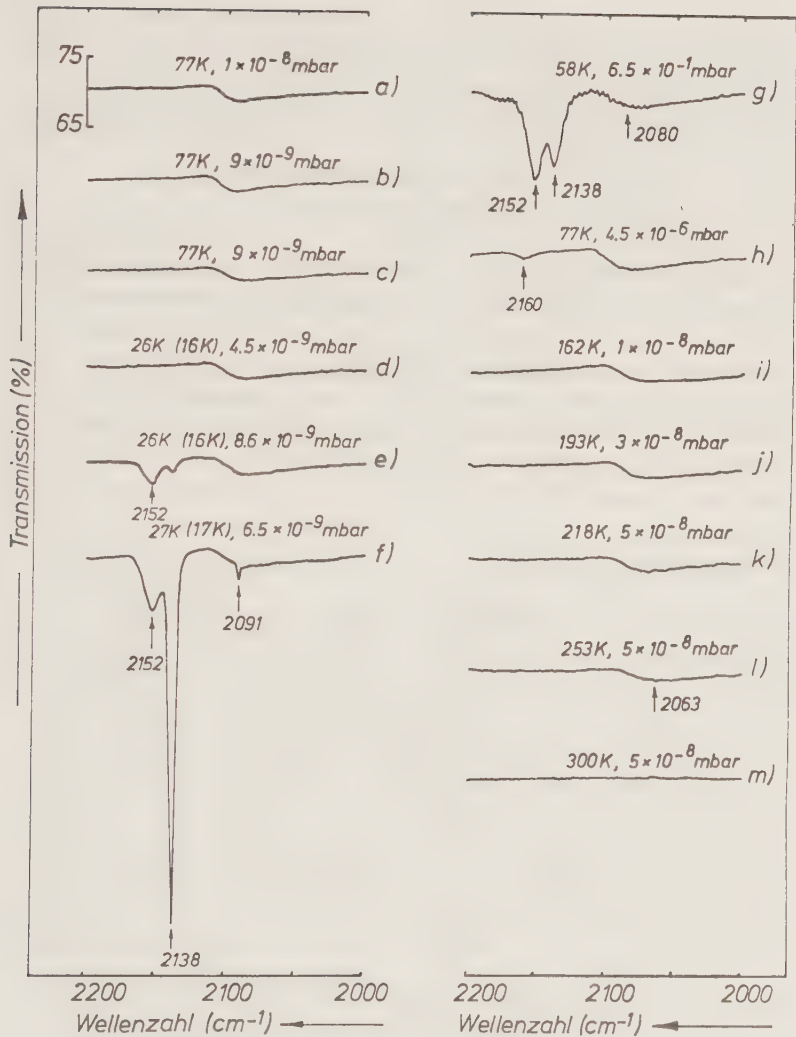


Abb. 57 a-m: IR-Absorptionen durch CO-NaCl und CO-Nickel;
 Probenhaltetemperaturen sind in Klammern angegeben

Zugabe bis 2×10^{-7} mbar kann das bereits bekannte Spektrum e erhalten werden. Die Zahl der NaCl-Adsorptionsplätze ist gestiegen, wie die nun fast 4 % Absorption der μ -CO-NaCl-Bande bei 2152 cm^{-1} beweist. Daneben ist wieder ein Festkörpersignal zu erkennen. Die CO-Nickel-Absorption erscheint ebenfalls vergrößert.

Zur genauen Erfassung der Halbwertsbreite des CO-Festkörpersignals wurde durch weitere CO-Zugabe eine IR-Absorption von 54 % erzeugt, wie das Spektrum f erkennen läßt.

Das Isotopensignal $\bar{\alpha}\text{-}^{13}\text{CO}_{\text{fest}}$ erscheint bei 2091 cm^{-1} . Durch den hohen Druckanstieg bei Erwärmung der Tankflächen nach Beendigung des Helium-Badbetriebes kann, wie das Spektrum g beweist, ein 4-Kohlenmonoxid-Phasenspektrum erhalten werden. Neben dem Rotationsschwingungsspektrum des Gases bei dem hier herrschenden hohen CO-Druck von $6,5 \times 10^{-1}$ mbar, können die Adsorptionsphasen σ -CO-NaCl und CO-Nickel und eine IR-Absorption des $\bar{\alpha}$ -CO-Festkörpers beobachtet werden. In den Spektren h - m ist die Desorption bei Erwärmung unter Abpumpen dokumentiert.

3.2.4. Diskussion

Bei Temperaturen des flüssigen Heliums $< 25 \text{ K}$ der Probe ist keine Infrarotabsorption im Adsorptionssystem CO-Ni zu beobachten. Nur Infrarotbanden des metastabilen CO-NaCl Adsorptionssystems und α -festkörperartigen $\bar{\alpha}$ -CO werden registriert. Daraus wird geschlossen, daß keine Chemisorption von Kohlenmonoxid an Nickel eintritt, obwohl aufgrund der Oberflächenauswahlregeln in einem Metallsystem (siehe 3.1.1.3.) eine mögliche Adsorptionsschicht unter α -CO-Festkörper erkannt werden sollte.

Bei noch tieferen Temperaturen, wie z. B. $< 15 \text{ K}$, kann keine Infrarotabsorption im Adsorptionssystem CO-NaCl beobachtet werden. Nur eine IR-Bande von α -CO-festkörperartigem $\bar{\alpha}$ -CO wird registriert.

Trotz weiterer CO-Zugaben wachsen in den oben eingegrenzten Temperaturbereichen nur jeweils die vorhandenen Phasen. Es tritt Adsorption erst nach Erwärmung des Systems um 10 K auf 35 K im CO-Ni und um 5 K auf 20 K im Fall CO-NaCl ein.

Diese Tieftemperaturphänomene beinhalten Tieftemperaturadsorptionsmechanismen, die sowohl in einem Chemisorptions-, als auch in einem sogen. Physisorptionssystem auftreten. Die Adsorptionswärmen dieser Systeme unterscheiden sich. Für CO-Ni-Film können 125 KJ/mol angesetzt werden, die isostere Adsorptionswärme für CO-NaCl(Film) wurde in dieser Arbeit mit ≈ 19 KJ/mol für den Fall der verschwindenden Belegung ermittelt. In der Differenz dieser Wärmen ist die unterschiedlich starke Gas-Festkörper-Wechselwirkung angezeigt. Die zur Induktion der Adsorption anzuwendende Temperaturerhöhung bei Tieftemperaturadsorption unterscheidet sich, wie berichtet.

Im System CO-NaCl wurde die Behinderung der Adsorption mit ≈ 5 KJ/mol abgeschätzt. Aus der Sprungtemperatur 35 K können mit dem gleichen Ansatz wie in 3.1.1.4. im System CO-Nickel Aktivierungsenergien für die Induktion der Adsorption aus einem Precursor $\bar{\alpha}$ -CO in der Größenordnung von $\dots$ KJ/mol abgeschätzt werden.

Der Tieftemperaturadsorptionsmechanismus findet sowohl an hochgetemperten NaCl-Filmen als auch an reaktiven, bei $T = 77$ K hergestellten Nickelfilmen statt. Daraus wird geschlossen, daß die Filmstruktur selbst keinen Einfluß besitzt. Gestützt wird dieser Schluß ferner auf Grund der Substratunabhängigkeit in der Beobachtung der Tieftemperaturphänomene. An Einkristallspaltflächen selbst konnte überhaupt kein Infrarotnachweis der Adsorptionsphase mit den zur Verfügung stehenden Mitteln erbracht werden, so daß ein klärendes Experiment dazu nicht ausgeführt werden kann.

Aus der Literatur sind keine Einkristall CO-Adsorptionen bei diesen experimentellen Bedingungen bekannt. Nur in einer Arbeit¹⁰⁰⁾ wird das mögliche Vorliegen der CO-Festkörperphase an Kupfer-Einkristallen erwähnt, kann jedoch hier bei der Diskussion des "initial step" der Adsorption nicht verwendet werden. Die Annahme, daß sich die Adsorptionsphase aus der festkörperartigen $\bar{\alpha}$ -Phase als "Precursor" bildet, ist nicht auszuschließen, da der Dampfdruck von gasförmigem CO bei Temperaturen des flüssigen Heliums weit geringer als 10^{-14} mbar ist⁹⁶⁾. Das in diesem Zusammenhang in 3.1.1.4. gegebene Bild beschreibt sehr gut die eingeschränkte Oberflächenmobilität. Im System CO-NaCl ist dies in dem Auftreten einer metastabilen Phase μ , die die Wellenzahl des stabilen Adsorbats bei hoher Belegung besitzt, gegeben.

Die Frequenzen der CO-Ni Adsorbate sind abhängig von den Bedingungen der Filmherstellung. Wird der Nickelfilm bei $T \leq 77$ K hergestellt, so entstehen (111) Filme mit einer Einzelabsorption bei $2090 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$. Bradshaw und Vierle stellten Filme im Temperaturbereich 153-103 K her, mit der Folge, daß neben der Absorption bei 2090 cm^{-1} immer noch weitere Banden, die hier erst bei Aufwärmexperimenten beobachtet wurden, auftraten. In Abb. 58 sind diese Spektren dargestellt. Die mit sinkender Filmherstellungstemperatur geringer werdende zweite Absorption verschwindet ganz, wenn der Nickelfilm bei 77 K hergestellt wird. Siehe bitte zum Vergleich die Abb. 49 b.

Werden die Nickelfilme unter epitaktischen Bedingungen hergestellt, so ist die Frequenz temperaturunabhängig $2060 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$. Eine Verschiebung der CO-Ni-IR-Banden beim Aufwärmen des Films wird nicht beobachtet, wohl aber im Fall der bei 77 K hergestellten Filme. Die Ursache ist jedoch sicher in der Temperung des Adsorbens zu suchen, und nicht in einer temperaturabhängigen Frequenzlage der Absorptionen.

Es ist möglich, Ni-NaCl-Matrix-Adsorbentien mit etwa gleichen Oberflächenanteilen an NaCl und Ni herzustellen, die noch aktiv in der CO-Absorption sind.

In den folgenden Tabellen 5, 6 und 7 sind die mit Hilfe der IR-Kryospektroskopie erhaltenen Ergebnisse am Adsorptionssystem CO-Nickel den bisherigen Literaturergebnissen eingeordnet und vergleichend aufgeführt.

Abschließend soll auf die Adsorptionsgeometrie von adsorbierten CO an Nickel eingegangen werden. Für den Fall der linear und für den Fall der überbrückt gebundenen Spezies sind in der Abb. 59 die möglichen Schwingungen adsorbierten Kohlenmonoxids für die Adsorptionsgeometrie "On-top Site" = terminal, stehend über ein Nickelatom und "Bridge Site" = überbrückt, stehend zwischen zwei Nickelatomen, dargestellt.

Auf Grund der Anwesenheit des NaCl Substrates, mit einer Eigenabsorption ab 600 cm^{-1} , kann von den on-top gebundenen Spezies nur die Schwingung der Rasse A_1 , von den überbrückt gebundenen Spezies ebenfalls nur die der Rasse A_1 beobachtet werden. Die diesen Schwingungen und Frequenzen zuzuordnenden Adsorptionsgeometrien sind in Abb. 60 dargestellt.

Tabelle 5: Schwingungsfrequenzen von adsorbiertem CO an Nickel-Einkristallen

Aut., Jahr, Tit., Methode	Kristallfläche	ν_{CO} linear	ν_{CO} überbrückt	ν_{Ni-C}	Bemerkungen
Andersson, 1977 54) EELS	(100)	2010 1932 2065 1932 2069 (1930)		638 359 480 (360) 480	$\theta = 0,3$ 173 K $\theta = 0,3$ 203 K $\theta = 0,5$ 293 K
Andersson, 1977 54) EELS	(100)	1972	1932	1731 1775	niedrig $\theta = 1/4$ hoch Sauerstoffvorbeladung
Bertolini et al. 56) 1977 HREELS	(111)		1912	1815	niedrig θ hoch θ Auflösung: 175 cm ⁻¹
Friley et al. 132) 1978 HREELS	(111)	2060	1920	1820	niedrig θ 140 K hoch θ Auflösung: 60 cm ⁻¹
Campanzano et al. 58) 1979 RAIR	(111)	2045	1910 1915	1815	$\theta = 0,06$ 300 K, c(2x2) $\theta = 0,5$ Struktur $\theta = 0,57$ 243 K ($\theta = 20,7/2$) R 1910 Auflösung: 8 cm

Tabelle 6: Schwingungsfrequenzen von adsorbiertem CO an Nickel-filmen

Autor, Jahr, Zitat	Substrat	ν_{CO} linear	ν_{CO} überbrückt	ν_{C-Ni}	Bemerkungen
Pickering ⁶⁰⁾ , 1959	Glas	2055			kein UHV
Gardner ⁶¹⁾ , 1960	Glas	2174 2115 2060			kein UHV
Garland ⁶²⁾ , 1965	CsI oder CaF ₂	2085 2050 2025 2058	1880 1880 1830 1620 1880 1620		60 Å Teilchen, kein UHV niedrig θ } 200 Å Teilchen hoch θ }
Baker ⁶³⁾ , 1968	CaF ₂	2050	1920 1890		10 ⁻⁶ mbar
Bradshaw ⁶⁵⁾ , 1969 Bradshaw ⁶⁶⁾ , 1969	NaCl	2020 2085 2020	1860 1850 1570		niedrig θ } 10 ⁻⁷ mbar hoch θ }
Eckstrom ⁶⁷⁾ , 1970	(110) an Al	2056			leicht abpumpbar
Bradshaw ⁷¹⁾ , 1970	NaCl	2090	1950 1650		Überlappungen; 103 K, 123 K, 153 K, 173 K
Hayward ⁶⁸⁾ , 1971		2060 2075 2058 2034	1950 1915		aufgedampft in Ar-Atmosphäre in CO
Queau ⁶⁹⁾ , 1972	NaCl	2010	1890		
McCoy ⁷⁰⁾ , 1973	Glas	2060	1975 1900		

Fortsetzung Tabelle 6: Schwingungsfrequenzen von adsorbiertem
CO an Nickelfilmen

Autor, Jahr, Zitat	Substrat	ν_{CO} linear	ν_{CO} überbrückt	ν_{C-Ni}	Bemerkungen
diese Arbeit, 1980 und Heidberg, Hussla 72,110)1980	NaCl (100)	2096 <u>2096 2060</u> Keine IR-Absorption 2138 <u>2094</u>		77 K } 160 K } < 25 K α -CO > 35 K	(111) Film max. 6 % Absorption keine Adsorption Adsorption nachweisbar
diese Arbeit, 1980	NaCl (100)	2080 2067 2033		> 41 K	(100) Film max. 1,6 % Absorption

Tabelle 7: Schwingungsfrequenzen von adsorbiertem CO an Nickelteilchen auf Trägern

Autor, Zitat, Jahr	Träger	ν_{CO} linear	ν_{CO} überbrückt	Bemerkungen
Eischens ⁷³⁾ , 1954	SiO ₂	2033	1908	
Eischens ⁷⁴⁾ , 1956	SiO ₂	(2192) 2040 2020 2079 2058	1912 1850 1920 1870	niedrig θ hoch θ
Eischens ⁷⁵⁾ , 1956	SiO ₂	2030	1912	
O'Neill ⁷⁶⁾ , 1961	SiO ₂	2075 2020	1880 1920	niedrig θ hoch θ
Cho ⁷⁷⁾ , 1964	SiO ₂	2075(2050)	1930	
Hobert ⁷⁸⁾ , 1966	SiO ₂	2050	1960	1830
Hobert ⁷⁹⁾ , 1968	SiO ₂	2045	1950	1820
Ferreira ⁸⁰⁾ , 1970	SiO ₂	2180 2115 2075 2058	1950	1830
van Hardeveld ⁸¹⁾ , 1972	SiO ₂	2075 2050 2080 2057(2030) 2080 2057(2030) 2080 2057(2030) 2082 2055 2035	1950 1925 1940 1950 1930 1917 1930	214 θ Teilchen 180 θ 70 θ 70 θ 21 θ 20 θ
Marx ⁸²⁾ , 1972	SiO ₂	2080 2040 2040 2090 2065	1960 1880 1990	500 K Reduktion 900 K Reduktion
Dalmon ⁸³⁾ , 1975	SiO ₂	2058	1945	1840
Soma-Noto ⁸⁴⁾ , 1974	SiO ₂	(2060) 2035	1960	

Fortsetzung der Tabelle 7: Schwingungsfrequenzen von adsorbiertem CO
an Nickelteilchen auf Trägern

Autor, Zitat, Jahr	Träger	ν_{CO} linear	ν_{CO} überbrückt	Bemerkungen
Primet ⁸⁵⁾ , 1976	SiO ₂	<u>2070</u> <u>2040</u>	<u>1940</u> <u>1930</u>	H ₂ frei H ₂ bedeckte Oberfläche
Heal ⁸⁶⁾ , 1977	SiO ₂	<u>2080</u> <u>2055</u> <u>2030</u>	<u>1930</u> <u>1930</u>	Raumtemperatur nach Aufheizen auf 533 K
van Dijk ⁸⁷⁾ , 1976	SiO ₂	<u>2055</u>	1925	
Primet ⁸⁸⁾ , 1977	SiO ₂	<u>2195</u> <u>2077</u> <u>2045</u> <u>2077</u> <u>2045</u> <u>2075</u> <u>2040</u> <u>2075</u> <u>2045</u>	<u>1940</u> <u>1935</u> <u>1940</u> <u>1940</u> <u>1915</u>	Oberfläche belegt mit unreduzierten Teilchen Oberfläche zu 5 % redu- ziert; 30 % Teilchen zu 100 % reduziert; 25 zu 100 % reduziert; 63 zu 100 % reduziert; 95
Martin ⁸⁹⁾ , 1977	SiO ₂	<u>(2060)</u> <u>2035</u> <u>2025</u> <u>2005</u>	<u>1935</u> <u>1920</u> <u>(1900)</u>	Raumtemperatur nach Aufheizen auf 380 K nach Aufheizen auf 480 K
O'Neill ¹⁰³⁾ , 1961	Al ₂ O ₃	<u>2070</u> <u>2040</u>	<u>1958</u> <u>1945</u>	niedrig θ hoch θ
Garland ⁹⁰⁾ , 1959	Al ₂ O ₃	<u>2075</u> <u>(2045)</u>	<u>1960</u> <u>1910</u>	

Fortsetzung der Tabelle 7: Schwingungsfrequenzen von adsorbiertem
CO an Nickelteilchen auf Trägern

Autor, Zitat, Jahr	Träger	ν_{CO} linear	ν_{CO} überbrückt	Bemerkungen
Yates ⁹¹⁾ , 1961	Al_2O_3	2080 2045 2080 2045 2090 2030	1970 1910 1960 1910 1940	1,5 % Ni 10 % Ni 25 % Ni
O'Neill ⁷⁶⁾ , 1961	TiO_2	2080 2080	1925 1975 1925	niedrig θ hoch θ
Blyholder ⁹²⁾ , 1969	Paraf- fin	2075	1935	1810
Blyholder ⁹³⁾ , 1971	Argon Matrix	2080	1900	1810
Blyholder ⁹⁴⁾ , 1972	Paraf- fin	2060	1920	
diese Arbeit, 1980	NaCl Matrix	2086 2043 2032	1955	niedrig θ hoch θ breiter Absorptions- bereich; simultane NaCl und Nickel- Verdampfung

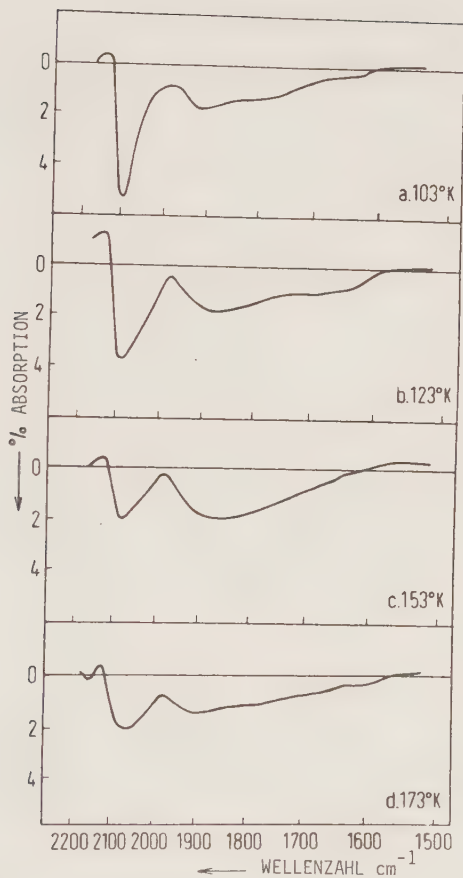


Abb. 58: IR-Absorption von CO-Nickelfilm nach Bradshaw und Vierle ⁷¹⁾.
Die Temperaturen sind die der Filmherstellung. Meßtemperatur
103 K nach Zugabe von 4×10^3 L

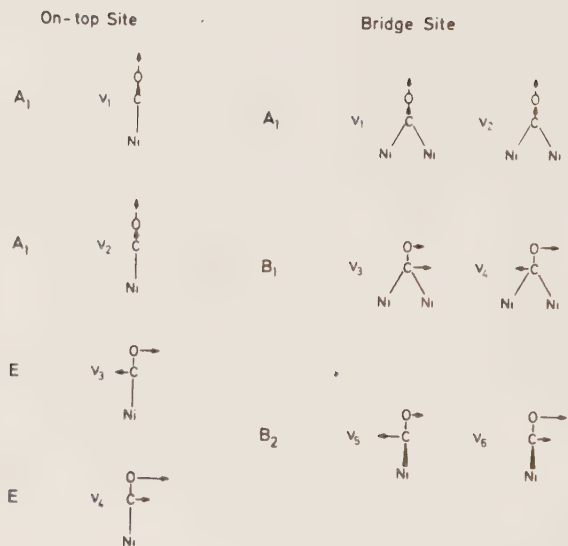


Abb. 59: Schwingungen verschieden adsorbierter CO-Spezies an Nickel nach Richardson und Bradshaw ⁸⁷⁾

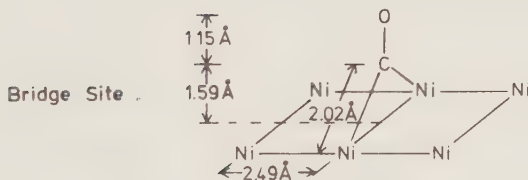
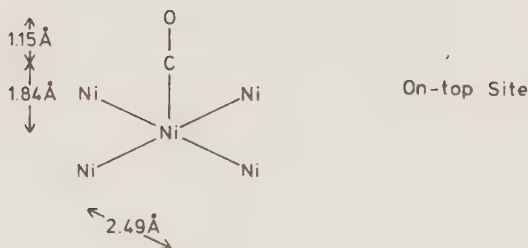


Abb. 60: Adsorptionsgeometrie von "on-top site and bridge site" gebundenem CO an Nickel. Modell für Clusterrechnungen Ni_5CO und Ni_6CO , nach Richardson und Bradshaw⁹⁷⁾.

Richardson und Bradshaw führten Normalkoordinaten-Analysen und Clusterberechnungen, basierend auf dem in Abb. 60 gegebenen Modell von Kohlenmonoxid, adsorbiert an einer Nickel-(100)Fläche, aus. Das Ergebnis ist in Tabelle 8 gegeben. Entgegen früheren Beobachtungen (siehe Tabelle 5-7) erscheinen die überbrückt gebundenen Spezies bei höheren Wellenzahlen als die linear gebundenen.

Scheffler entwickelte eine Formel, mit der die Streckschwingungsfrequenz von an Nickel adsorbiertem CO als Funktion des Abstandes unter Berücksichtigung der Kopplung mit den virtuellen Oszillatoren berechnet werden kann¹¹³⁾.

$$\omega^{\text{zero}} = \omega_0 \left(1 - \alpha_v / (4d^3 - \alpha_e) \right)^{1/2}$$

ω^{zero} = CO-Frequenz bei verschwindender Bedeckung.

ω_0 = CO-Frequenz des freien Gases.

α_v = Schwingungsanteil der Polarisierbarkeit = $0.057 \text{ \AA}^3$.

d = Entfernung zwischen Dipol und effektiver Metalloberfläche.

α_e = elektronischer Anteil der Polarisierbarkeit.

Für den Fall CO-Ni(111) bei 77 K ergab sich eine Infrarotabsorption bei 2096 cm^{-1} , die eingesetzt in die oben gegebene Formel, auf eine Entfernung von 124 pm zwischen adsorbiertem Kohlenmonoxid und der effektiven Metalloberfläche schließen läßt.

(a) On-top site (Ni_5CO)			$\nu \text{ cm}^{-1}$
A_1	Moden	ν_1 CO-Streckschwingung	2088
		ν_2 NiC-Streckschwingung	437
E	Moden	ν_3 OCNi-Knickschwingung	411
		ν_4 CNiNi-Knickschwingung	82
(b) Bridge site (Ni_6CO)			
A_1	Moden	ν_1 CO-Streckschwingung	2099
		ν_2 NiC-sym. Streckschwingung	457
B_1	Moden	ν_3 NiC-antisym. Streckschwingung	649
		ν_4 OCNi-Knickschwingung	184
B_2	Moden	ν_5 OC(Ni) $_2$ -Knickschwingung	572
		ν_6 CNiNi-Knickschwingung	76

Tabelle 8: Berechnete Frequenzen für on-top CO an 5-atomigen Ni(100)-Cluster und für bridge-gebundene CO an 6-atomigen Ni(100)-Clustern nach Richardson und Bradshaw ⁹⁷⁾.

3.3. Adsorption von SO_2 an CsCl (Film) auf CsJ -Substrat

Über die Adsorption von SO_2 an Alkalihalogeniden, wie NaCl , wurde erstmals von Durau und Schratz ¹¹⁴⁾ berichtet und die Adsorptionswärme als Funktion der Belegung zu 24 kJ/mol für Vollbelegung eines bis 250° C erhitzten polykristallinen NaCl -Adsorbens bestimmt. Aufgrund von beobachteter Irreversibilität des Verlaufs von Adsorption-Desorption Isothermen wird von den Verfassern auf Oberflächenzersetzungsreaktionen geschlossen. Phillips und Seimour ¹¹⁵⁾ analysierten das Adsorbat SO_2 - CsCl mit FIR-Spektren, aufgenommen mit einem Interferometer bei 195 K. Zwei Infrarotbanden bei 220 und 308 cm^{-1} wurden entdeckt und äußeren echten Normalschwingungen des SO_2 -Moleküls im Oberflächenfeld von CsCl zugeordnet. Ausgehend von einem Restgasdruck von $6,5 \times 10^{-5}$ mbar erschien bei 0,1 mbar zunächst die Bande bei 220 cm^{-1} , deren Intensität mit dem auf 1 mbar steigenden SO_2 -Druck wuchs. Bei 1 mbar SO_2 erschien allmählich eine zweite Bande bei 308 cm^{-1} und nach 3 Stunden bei 1 mbar SO_2 waren beide Banden gleich intensiv. Beim Abpumpen verschwand erstere nach 1 Stunde, letztere nach 12 Stunden. Ron und Folman ¹¹⁶⁾ bestimmten in den Systemen SO_2 - NaCl und SO_2 - KCl durch Mikrowellenspektren Rotationsbarrieren für die Drehung um eine Achse parallel zur Oberfläche. Als Adsorptionsgeometrie wird das SO_2 senkrecht mit seiner Symmetrieachse auf dem Kation stehend angenommen. Aus Adsorptionsisothermen wurden isostere Adsorptionswärmen berechnet. Für SO_2 - NaCl wurden z. B. ca. 40 kJ/mol belegungsunabhängig erhalten. Heidberg und Hoefs ¹¹⁷⁾ beobachteten im System SO_2 - CsCl (Film) erstmals große Verschiebungen der inneren Molekülfrequenzen bezüglich des Gaszustandes. Neben den außerordentlich scharfen Infrarotabsorptionen mit Halbwertsbreiten zwischen 6 und 20 cm^{-1} , wodurch sich die Schärfe der starken Adsorptionswechselwirkung anzeigt, wurde überdies eine starke scharfe Adsorption bei 305 cm^{-1} beobachtet. Für SO_2 (99,97 %, Fluka puris.) adsorbiert an CsCl (Film), der bei 5×10^{-8} mbar Restgasdruck und 90 K CsCl -Substrat-Temperatur aufgedampft wurde, wurden 4 in ihren IR-Absorptionen unterscheidbare adsorbierte Spezies gefunden.

Im folgenden wird über Ergebnisse der Tieftemperaturadsorption von SO_2 an CsCl (Film) erstmals unter Ultrahochvakuumbedingungen, ausgehend von 3×10^{-10} mbar Basisdruck, berichtet.

Das Verhalten von SO_2 in Edelstahllapparaturen unter Ultrahochvakuum wurde mit Hilfe von Quadrupolmassenspektroskopie (QMS) der Restgase vor und nach SO_2 -Einlaß erforscht (siehe 6.2.). Dazu wurde das Entgasen der Metallapparatur vor und nach Zugabe von SO_2 verfolgt. Demnach verdrängt das SO_2 die für eine Metallapparatur typischen Restgaskomponenten, wie z. B. H_2O , CO und CO_2 , von den Wandflächen. Bei gleichen Drucken, eingestellt nach jeweiligen SO_2 -Zugaben, steigt der Anteil von CO . Der Gesamtdruck kann erst bei sehr hohen Drucken ($> 10^{-3}$ mbar) dem SO_2 -Partialdruck gleichgesetzt werden. An kalten Edelstahlwänden (200 K eingekühlte Außentanks) verstärkt sich dieser Effekt. Zur Partialdruckbestimmung von SO_2 wurden der Ionenstrom der Fragmente

m/e (amu) 16, 24, 32, 33, 34, 48, 49, 50, 64, 65, 66

aus den QMS Spektren, zugehörig

O^+/S^{2+} , SO^{2+} , O_2^+/S^+ , $^{33}\text{S}^+$, $^{34}\text{S}^+$, SO^+ , $^{33}\text{SO}^+$, $^{34}\text{SO}^+$, SO_2^+ , $^{34}\text{SO}_2^+$

addiert und der so erhaltene Gesamtionenstrom durch die vom Hersteller (Faraday-Cup, Leybold-Heraeus) angegebene Empfindlichkeit 2×10^{-4} A/mbar dividiert.

S u b s t a n z e n

Gasförmiges Schwefeldioxid, Fluka Puriss, SO_2 -Gehalt $\geq 99,97\%$, $\text{H}_2\text{SO}_4 \leq 0,005\%$, $\text{H}_2\text{O} \leq 0,015\%$, Verdampfungsrückstand $\leq 0,01\%$. Reinigung durch fraktionierte Molekularsiebadsorption, folgend dreimalige Tieftemperaturdestillation und Abfüllung unter Hochvakuum wird in 6.2. beschrieben.

Cäsiumchlorid, Merck Suprapur, Rubidium-Gehalt $1 \times 10^{-3}\%$, Kalium-, Natrium-, Barium-, Strontiumgehalt $\leq 5 \times 10^{-4}\%$, Lithiumgehalt $4 \times 10^{-5}\%$. Der Gehalt der anderen Verunreinigungen ist $\leq 5 \times 10^{-6}\%$.

CsCl kristallisiert in den Modifikationen α und β , die Kristallstrukturen sind CsCl- und NaCl-Struktur, ineinander überführbar bei 460°C ¹²⁸⁾. Blackman und Khan ¹²⁷⁾ stellten bei verschiedenen Substrattemperaturen CsCl-Filme von 150 Å Dicke auf Formvar ⁺⁾ , C- oder SiO-Substraten mit einer Aufdampfrate von 12 Å/min her, die mit Elektronenbeugungsaufnahmen analysiert wurden. Demnach existieren bei $T > 120^\circ\text{C}$ scharfe Beugungsbilder mit CsCl-

+) Thermoplastisches Kunstharz aus Polyvinylformal

Struktur. Bei $T < 120^{\circ}$ liegen beide Strukturen vor. Die NaCl-Signale sind schwächer. Die Belegungsbilder waren unabhängig davon, ob der Film von einer tieferen Temperatur auf die Meßtemperatur mit 4 K/min erwärmt oder direkt bei Meßtemperatur niedergeschlagen wurde. Eine Vorzugsorientierung kann aufgrund der Substratherstellungsbedingungen (siehe 3.1.) nicht erwartet werden; dazu liegen optisch polierte Flächen vor.

Die CsCl-Filme, ausgehend von Basisdrucken von 3×10^{-10} mbar, wurden mit einer Aufdampftrate von ca. 0,5 Å/sec bis 2000 Å Dicke, ermittelt aus Beugungsringen (siehe 3.1.) aufgedampft. Substrattemperatur 154 K, 220 K, 300 K und auch Temperung bis 450 K. Der Druck während der Filmherstellung stieg auf 1×10^{-9} mbar. Es wurde kein Anstieg von p_{H_2O} , wohl aber von p_{CO} beobachtet. Angezeigt wurde die Existenz der Filme durch einen Anstieg der apparenten Transmission aufgrund verminderter Reflexion um 4 % bei 4000 cm^{-1} .

Ausführung

Zur Erzeugung stabiler Temperaturverhältnisse im Bereich (200 - 300) K für Tage wurde ein Calora Supermethanolkryostat an den UHV-Kryostaten angeschlossen. Ab 200 K Kryobetrieb wurde der Calora Kryostat zusätzlich über eine mit LN_2 gefüllte Kühlschlange extern gekühlt. Stabile Temperaturen im Bereich (170 - 200) K für Meßzeiten von Stunden wurden mit LN_2 gekühlten Aceton (flüssig)- und Aceton (fest)-Gemischen erreicht. Mit CO_2 -Aceton-Mischung wurde die Fixtemperatur 195 K eingestellt.

Der CsCl Film wurde mit dem in 2.2. beschriebenen Verdampfer beidseitig auf das CsJ-Substrat aufgedampft.

Als UHV-IR-Fenster der Zelle wurden CsJ-Einkristalle benutzt, gedichtet mit der in 2.2.1.1. beschriebenen Dichtungstechnik.

3.3.1. Infrarotabsorption

Die Spektren von gasförmigem, flüssigem, festem und Krypton-matrixisoliertem SO_2 werden zur Identifizierung der adsorbierten Spezies und zur Bestimmung ihrer Normalbelegungen zusammengestellt.

Gasförmiges Schwefeldioxid 119,120,121)

Punktgruppe C_{2v}

Apexwinkel 120° , O-S-Abstand 1,432 Å



ν_1 (A_1) 1151 cm^{-1}
IR, Ra



ν_2 (A_1) 518 cm^{-1}
IR, (Ra nicht gefunden)



ν_3 (B_1) 1362 cm^{-1}
IR, (Ra nicht gefunden)

Flüssiges Schwefeldioxid 122)

Die Ramanbanden ν_2 und ν_3 haben Halbwertsbreiten δ von etwa 20 bzw. 30 cm^{-1} und keine Struktur. Dagegen ist die Ramanbande ν_1 scharf ($\delta \approx 3 \text{ cm}^{-1}$). Die größte Wellenzahlverschiebung zeigt ν_3 beim Gas-Flüssig-Übergang (1362 $\rightarrow$ 1334 cm^{-1}), die kleinste ν_1 (1151 $\rightarrow$ 1145 cm^{-1}) im Bereich der äußeren Schwingungen (Translation T, Libration R) zwischen 30 und 400 cm^{-1} wurden Ramanbanden nicht beobachtet.

Festes Schwefeldioxid 123)

Beobachtungsergebnisse und Zuordnungen sind teilweise widersprüchlich. Die Vakuumbedingungen werden leider nicht angegeben.

SO_2 kristallisiert im orthorhombischen System. Zwei Moleküle sind in der Bravaiszelle, vier in der Elementarzelle, die Raumgruppe ist C_{2v}^{17} .

Korrelationsdiagramm

Schwingung +)	Gas	Lage	Bravaiszelle	Aktivität
	C_{2v}	C_2	C_{2v}	
ν_1, ν_2, T_z R_z	A_1 A_2	A	A_1 A_2	Ra, IR Ra -
ν_3, T_x, R_y T_y, R_x	B_1 B_2	B	B_1 B_2	Ra, IR Ra, IR

Nach der Faktorgruppenanalyse sollte nur ν_3 im Ultrarot aufspalten in ein Davydov-Dublett, ν_1 und ν_2 sollten einfach bleiben. Die Aufspaltung wurde zu etwa 10 cm^{-1} gefunden. Die Zuordnung wird erschwert durch Isotopenbanden. Der natürliche Gehalt von SO_2 an $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$ ist 4,2 %. Gitterstörungen können zu einer Relaxation der Auswahlregeln führen, z.B. kann A_2 IR aktiv werden.

Die Lage der Maxima bestimmter Banden ist abhängig von der Isotopenzusammensetzung:

	ν_2 $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$	ν_1 $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$	ν_3 $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$
96 %iges $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$	522,0	1144,8	1315,2 1323,2
92 %iges $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$	527,3	1148,4	1325,5

Translation und Librationen: Nach dem Korrelationsdiagramm sind die neun Gittergrundschwingungen ramanaktiv, T_x, T_y, T_z sowie je zwei Komponenten der Librationen R_x, R_y, R_z infrarotaktiv. Die Translations- und Torsionsschwingungen sind nicht durch Symmetrie separiert, ausgenommen die Rasse A_1 , die als eine Torsion um die z-Achse des Moleküls beschrieben werden kann. Sieben Grundschwingungen sind IR-aktiv. Die beobachteten Wellenzahlen liegen zwischen 67 cm^{-1} (wahrscheinlich Torsion um y-Achse des Moleküls zusammen mit Translation) und 160 cm^{-1} (Torsion um x-Achse des Moleküls zusammen mit Translation).

+) C_2 fällt mit z-Achse zusammen, y ist senkrecht zur Molekülebene

SO₂ in der festen Krypton-Matrix¹²⁴⁾

Messungen bei 20 K und darüber. 0,2 bis 0,05 Mol-% SO₂ in Kr. Die Gas-
mischung wurde auf ein CsJ-Fenster mit einer Geschwindigkeit von 0,04 bis 0,08
mMol/min niedergeschlagen. Die Spektren waren unabhängig von der Konzen-
tration und der Niederschlagsrate innerhalb obiger Grenzen. Die Matrix wurde
bei 20 K niedergeschlagen, die Spektren zwischen 20 und 38 K gemessen.
v₃ zeigt ausgeprägte Temperaturabhängigkeit. Bei 20 K liegt ein Dublett
vor: 1350,72 und 1351,3 cm⁻¹. Mit steigender Temperatur fällt die Intensi-
tät der hochfrequenten Bande: sie ist bei 38 K verschwunden. Die niederfre-
quente Bande ist temperaturunabhängig. Die Änderung ist reversibel. v₁ und
v₂ verbreitern sich nur ein wenig bei Temperaturerhöhung. Die Halbwertsbrei-
ten sind klein: < 1 cm⁻¹.

	³² S ¹⁶ O ₂	³⁴ S ¹⁶ O ₂
v ₁ (cm ⁻¹)	1149,8	1142,4
v ₂	519,0	514,7
v ₃	1350,9 1350,7 1351,3	1334,0 1334,0 1334,5

Mit durchstimmbaren, schmalbandigen (10⁻³ cm⁻¹) Diodenlasern wurde kürz-
lich in einer Argonmatrix isoliertes SO₂ spektroskopiert und fünf Banden
im Frequenzbereich der v₃ mit den Lagen: 1355,54; 1355,05; 1353,46; 1351,50;
1351,31 und 1350,90 cm⁻¹ bei 16 K Matrixtemperatur gefunden¹²⁴⁾.

SO₂-CsCl(Film) auf CsJ-Substrat

Adsorptionsphase A

Unmittelbar nach SO₂-Zugabe zu CsCl(Film) bei (200<T<240)K wurden bei (10⁻⁶<p<10⁻¹)mbar IR-Absorptionen der inneren Molekülfrequenzen ν_1 , ν_2 , ν_3 und eine äußere Adsorbatschwingung ν_4 bei 1135±1, 526±1, 1304±1 und 300±5 cm⁻¹ nachgewiesen, die mit Adsorptionsphase A bezeichnet werden. Die Frequenzen sind zusammen mit den Frequenzverschiebungen bezüglich des Gaszustandes in Tabelle 9 aufgeführt.

Die Banden wachsen und schwinden reversibel bei weiterer SO₂-Zugabe oder bei Abpumpen, dargestellt für T = 220 K und zwei verschiedenen SO₂-Gleichgewichtsdrucken in Abbildung 61.

Die Frequenzlage von ν_1 , ν_2 , ν_3 , ν_4 ist unabhängig im erfaßten Temperaturbereich, jedoch sind sowohl die Beträge als auch die Richtungen der Frequenzverschiebungen bezüglich der Gasfrequenz verschieden. Die Schwingungen ν_1 und ν_3 sind um 16 und 58 cm⁻¹ nach niedrigeren Frequenzen verschoben, die Knickschwingung ν_2 ist um 8 cm⁻¹ nach höheren Wellenlängen verschoben.

Die Intensitäten und die Halbwertsbreiten unterscheiden sich für ν_1 , ν_2 , ν_3 , ν_4 und werden für den in Abbildung 61 dargestellten Fall (p_{SO₂}=6,5x10⁻² mbar) für ν_1 mit 4,3% und 15±3 cm⁻¹, für ν_2 mit 3,0% und 11±3 cm⁻¹, für ν_3 mit 3,0% und 11±3 cm⁻¹ und für ν_4 mit 1,6% und 5 cm⁻¹ abgeschätzt.

Das Spektrum veränderte sich bei konstanten Druck- und Temperaturverhältnissen innerhalb einer Beobachtungszeit von 40 Stunden nicht (ausgeführt u. a. für p_{SO₂} = 1x10⁻¹ mbar, 200 K).

Nach Adsorptions- und Desorptionszyklen bei Temperaturen kleiner 200 K, was wie folgend berichtet wird, zur Ausbildung weiterer Spezies führt, können wieder im genannten Temperaturbereich die Infrarotabsorptionen der Adsorptionsphase A erhalten werden. Bezüglich der Substrattemperaturen der CsCl-Filmherstellung (137 K, 220 K, 300 K und auch nach Temperung bis 450 K) wurde kein Einfluß auf die Lage der Absorptionen gefunden.

In Abb. 62 sind u.a. das Reaktionsschema und die Bedingungen der Herstellung der Adsorptionsphase A vergleichend dargestellt.

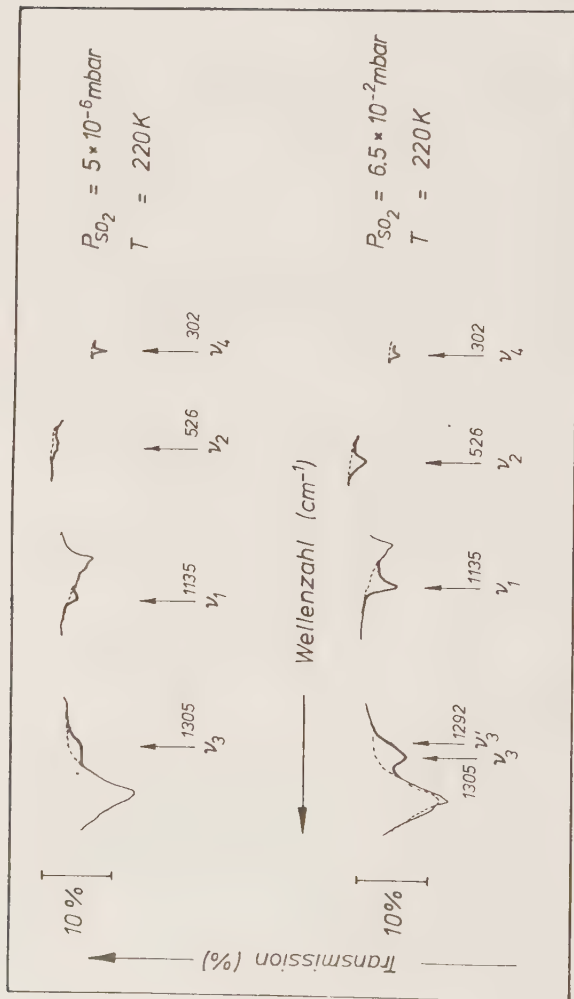


Abb. 61: Infrarotabsorptionen ν_1 , ν_2 , ν_3 und ν_4 der Adsorptionsphase A im System $\text{SO}_2\text{-CsCl}$ bei $T = 220 \text{ K}$. Die nicht bezeichneten Banden gehören dem Untergrund an, herrührend von CsJ-Fenstern und Substrat

Chemisorptionsphase I

Im Temperaturbereich (146-205)K sind unmittelbar nach-SO₂ Zugabe starke Infrarotabsorptionen der Frequenzen $\nu_1 = 1143 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_2 = 541 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_3 = 1297 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu_4 = 215 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ nachzuweisen, die der Chemisorptionsphase I zugeordnet werden. Die Banden wachsen und schwinden reversibel durch Druckerhöhung oder -erniedrigung, dargestellt bei $T = 185 \pm 2 \text{ K}$ in Abbildung 62. Desorption wurde isobar bei $6,5 \times 10^{-6} \text{ mbar}$ durch Temperaturerhöhung beobachtet. Ab 205 K waren die Infrarotbanden verschwunden, und die Infrarotbanden der Phase A wurden sichtbar, dargestellt für die ν_3 Schwingung in Abbildung 63. In Abbildung 64 sind für zwei Druck- und Temperaturbereiche die Infrarotabsorptionen von ν_1 , ν_2 , ν_3 hochaufgelöst dargestellt. Bei hohen Gasdrücken stören die Rotationsschwingungsspektren der Gasphase die Aufnahme der Spektren der Chemisorptionsphase I, die bei 77 K und $1 \times 10^{-3} \text{ mbar}$ für Tage stabil ist. Bei 193 K wurde die Bildung der Phase I nach Ausbildung der Adsorptionsphase A beobachtet.

Aus den hochaufgelösten Spektren der Abbildung 64 konnten die isotopen Schwingungsfrequenzen bei 1136 cm^{-1} (ν_1), 536 cm^{-1} (ν_2), 1283 cm^{-1} (ν_3) ermittelt werden. Die Halbwertsbreiten und Intensitäten sind verschieden. Für den in Abbildung 64 b dargestellten Fall sind die Werte der Halbwertsbreite ν_1 , ν_2 , ν_3 mit 6, 13, 17 cm^{-1} gegeben. Die zugehörigen Intensitäten sind 23%, 23 % und 15 %. Der Nachweis der ν_4 bei 215 cm^{-1} ist für den hier verwendeten Gitterspektralphotometer und den starken Absorptionen von CsCl und CsI in diesem Bereich sehr schwierig. Ferner stören Wasserrotationsbanden, die durch Überkompensation entstehen. Trotzdem kann die Bande, die bereits früher bekannt war ^{115, 130}), verifiziert werden. In Tabelle 9 sind die Frequenzen vergleichend dargestellt. In Abb. 62 sind Reaktionsschema und die Bedingungen der Herstellung der Chemisorptionsphase I vergleichend dargestellt. Der Übergang der Phasen A $\rightarrow$ I konnte verifiziert werden.

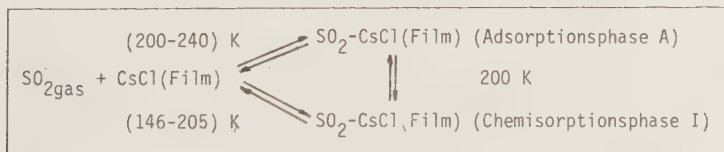


Abb. 62: Reaktionsschema der SO₂-CsCl(Film)-Wechselwirkung im Bereich (146-240) K bis $1,2 \times 10^{-1} \text{ mbar}$

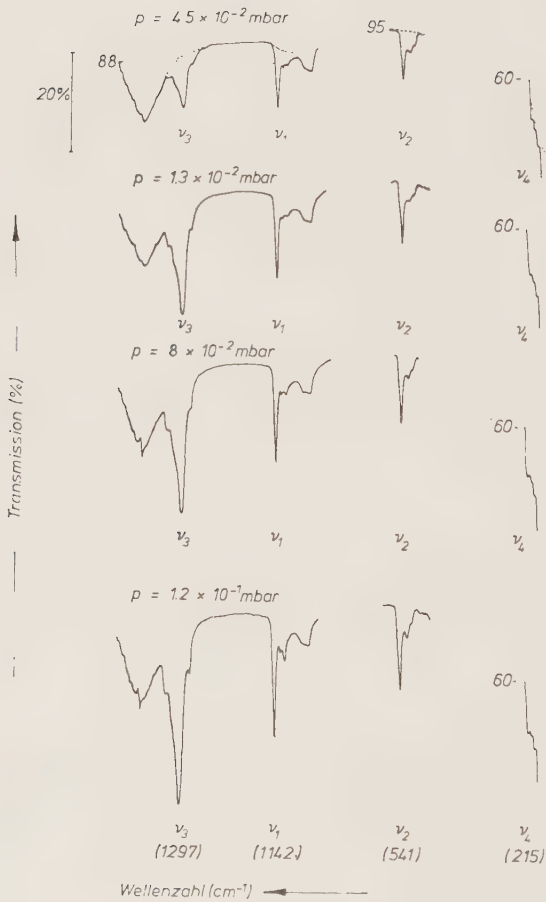


Abb. 63: Ausbildung der Chemisorptionsphase I bei $T = 185 \pm 2 \text{ K}$, dargestellt durch die Infrarotabsorptionen ν_1 , ν_2 , ν_3 , ν_4 . Die punktierte Linie im obersten Spektrum ist die IR-Absorption des unbelegten CsCl-Films

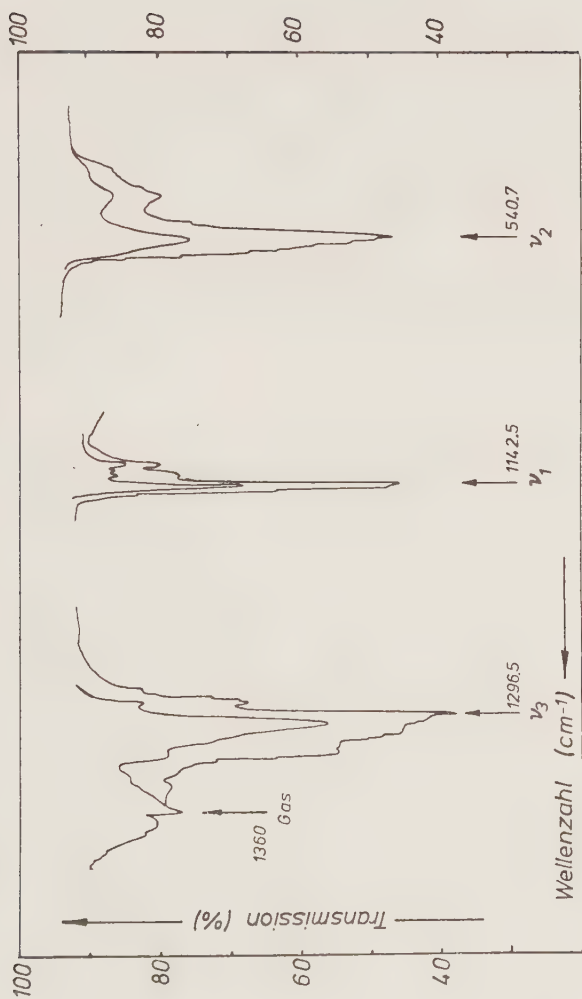


Abb. 64: Infrarotabsorptionen ν_1 , ν_2 , ν_3 (hochaufgelöst) der Chemisorptionsphase I bei a) $T = 146$ K; $p = 1 \times 10^{-3}$ mbar (maximale Absorption) und b) $T = 174$ K; $p = 1 \times 10^{-2}$ mbar

Chemisorptionsphase II

Aus der Chemisorptionsphase I kann bei $1,5 \times 10^{-1}$ mbar durch Erwärmung eine weitere Phase, mit den Infrarotabsorptionen $\nu_1 = 1119 \pm 1$, $\nu_2 = 537 \pm 1$ und $\nu_3 = 1259 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ identifiziert werden. Die dieser Chemisorptionsphase II zugehörige äußere Schwingung ν_4 , die bereits früher unter Hochvakuumbedingungen erhalten wurde^{115, 130}), konnte nicht gefunden werden. Ferner gelang es nicht, diese Phase II isoliert zu erhalten. Eine Hochdruckphase III im Feinvakuumbereich, bereits bekannt unter Hochvakuumbedingungen¹³⁰) war apparativ nicht zugänglich.

Die Infrarotfrequenzen sind um 103 cm^{-1} im Fall ν_3 verschoben, eine für Alkalihalogenide außergewöhnlich starke Verschiebung.

3.3.2. Ultraviolettabsorption

Die Ultraviolettabsorption der Chemisorptionsphase I wurde erforscht. Ziel war der Nachweis von möglichen Ladungsverschiebungen im Adsorbat, angezeigt durch eine Verschiebung der Ultraviolett- und optischen Absorptionen bezüglich des Gaszustandes. Dazu wurde die Chemisorptionsphase bei 177 K durch Einstellung eines SO_2 -Gleichgewichtsdruckes von $1,2 \times 10^{-1}$ mbar hergestellt, infrarotspektroskopisch als solche analysiert und daraufhin das UV-Spektrum aufgenommen. Wie auch in 4.1. beschrieben, wurde ein Hitachi UV-VIS-Spektrometer 139 eingesetzt und mit Hilfe eines beweglichen Metalltisches justiert.

In Abbildung 65 ist die Ultraviolettabsorption der Chemisorptionsphase I bei oben genannten Verhältnissen dargestellt. Dabei wurde sowohl mit der Wolframlampe als auch mit der Deuteriumlampe gemessen, die Lampencharakteristiken wurden aufgenommen. Die aus den runden Kreisen entstehende Meßkurve beschreibt die Ultraviolettabsorption, die Dreiecke bezeichnen die Meßkurve, aufgenommen mit der Wolframlampe. In beiden Kurven ist eine starke Absorptionskante bei $410 \pm 10 \text{ nm}$ zu erkennen. Die UV-Absorption der reinen CsCl -Filme war konstant $2,2 \pm 0,4$, gemessen in Extinktion. Die Werte für W-Lampe $< 350 \text{ nm}$ werden als Artefakt gedeutet. Im folgenden wird das UV-Spektrum von SO_2 beschrieben.

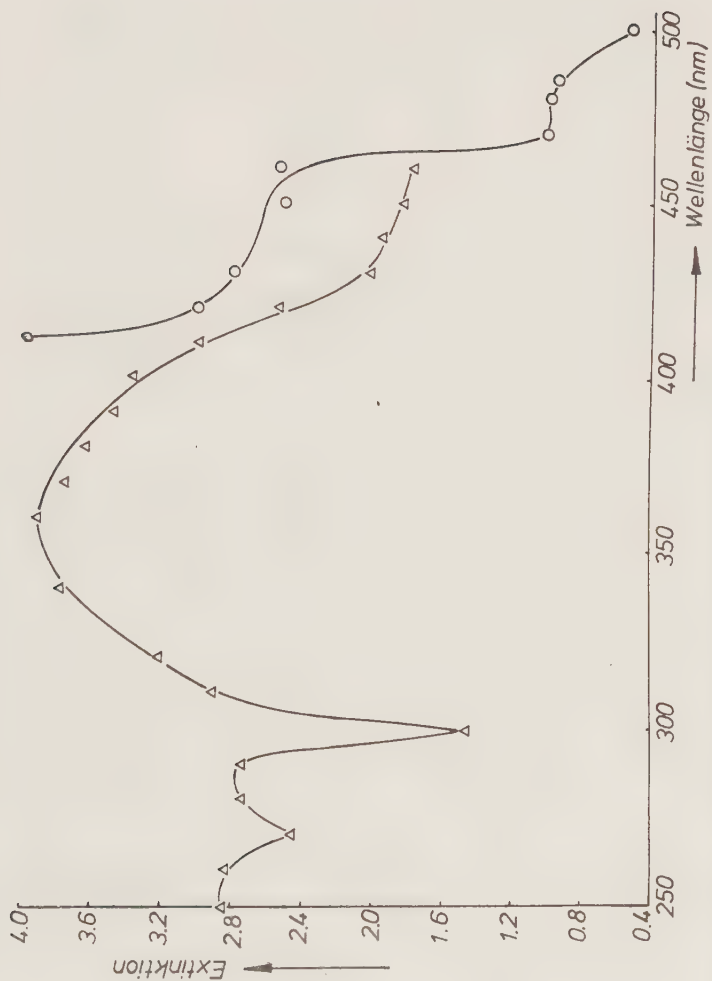


Abb. 65: Ultraviolettabsorption der Chemisorptionsphase I bei $1,2 \times 10^{-1}$ mbar und $T = 177$ K

Das UV-Spektrum von gasförmigen SO_2 besteht aus drei Absorptionsbereichen verschiedener Intensität¹³²⁾.

Absorption (nm)	Intensität
390 - 340	schwach
340 - 260	stark
235 - 180	schwach

Es handelt sich um verschiedene elektronische Übergänge. Der erste Übergang entspricht dem Übergang vom Grundzustand $X^1A_1 \rightarrow a^3B_1$ (verbotene Absorptionsbande), die starke Absorption entspricht dem Übergang vom Grundzustand in den zweiten elektronischen Anregungszustand $X^1A_1 \rightarrow A^1B_1$ (erlaubt) und die letztgenannte Absorption dem Übergang in den dritten Anregungszustand, wo bereits Dissoziation auftritt¹³²⁾.

Bindungsabstände und Bindungswinkel sind im elektronisch angeregten Zustand verändert. Für den Übergang selbst wird bekanntlich nach dem Franck-Condon-Prinzip ein Übergang ohne Geometrieänderung gefordert. In allen drei genannten angeregten Zuständen ist der SO-Abstand vergrößert, der Winkel OSO verkleinert. Zur Plausibilität der Übergänge und zur qualitativen Diskussion der Bindungsverhältnisse nach Elektronenanregung wird in der Abbildung 66 das MO-Schema des SO_2 Moleküls dargestellt. Da unseres Wissens nach kein MO-Schema für SO_2 in der Literatur beschrieben ist, wurde eine Adaption an das valenzelektronen-isoelektronische MO von Ozon ausgeführt. Aufgrund des größeren Schwefelatoms und den d-elektronischen Anteilen, dürften die wahren MO's des SO_2 andere Form und Energie besitzen, jedoch sollten die Vorzeichen der Wellenfunktionen und damit die Symmetrie gleich sein. Weiter ist zu schließen, daß das $6 A_1$ MO mit dem $1 A_2$ MO bezüglich der Energie die Reihenfolge tauscht, da die spektroskopischen Übergänge bevorzugt aus dem HOMO entstehen. Bestätigt wurde die Reihenfolge durch die Berechnung der ab initio Energien¹³³⁾. Ferner sind keine Energiewerte für die $5 B_2(\sigma_{00}^+)$, bzw. $7 A_1(\sigma_{00}^+)$ gegeben. Aus der Energie der $5 A_1(\sigma_{00,n}^+)$ bzw. $3 B_2(\sigma_{00,n}^+)$ ist zu schließen, daß sie energetisch über $2 B_1(\pi_3^+)$ liegen. Bei einem $n - \pi^+$ Übergang führt verstärkte Antibindung zu einer Schwefel-Sauerstoffabstandsvergrößerung bei gleichzeitiger Bindungswinkelverkleinerung.

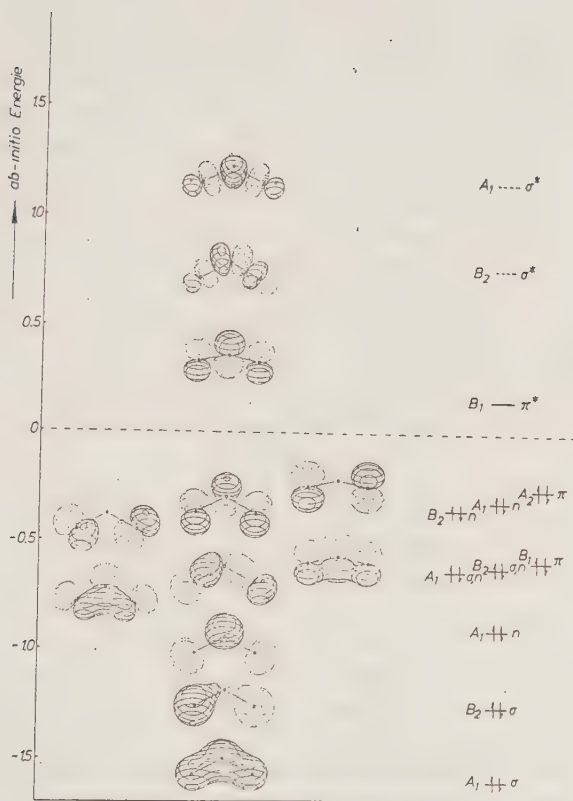


Abb. 66: Molekülorbitalschema des SO_2 -Moleküls, adaptiert an Ozon¹²⁰⁾

3.3.3. Diskussion

Im Adsorptionssystem $\text{SO}_2\text{-CsCl}(\text{Film})$ sind aufgrund der IR-Absorptionen verschiedene scharfe Adsorptionszustände zu beobachten. In Tabelle 9 sind die Frequenzen der Normalschwingungen der Adsorptionsphasen vergleichend dargestellt. ν_1 erscheint bezüglich des Gaszustandes immer nach niedrigeren Wellenzahlen (auch im flüssigen und festen Zustand) verschoben. ν_2 erscheint bezüglich des Gaszustandes immer nach höheren Wellenzahlen verschoben (auch im flüssigen und festen Zustand). ν_3 erscheint bezüglich des Gaszustandes immer nach niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Die äußere Schwingung erscheint in der Chemisorptionsphase I bei anderen Wellenzahlen als in A und II.

Die Ausbildung der Phasen erfolgt innerhalb ihrer oben angegebenen Existenzbereiche unmittelbar ohne Verzögerung nach Adsorptivzugabe.

Damit sind Zeiteffekte, wie sie früher beobachtet wurden^{115,130}, den bei diesen Untersuchungen herrschenden Vakuumbedingungen zuzuschreiben.

Die Adsorptionsphase A scheint eine Adsorptionsphase geringerer Wechselwirkung zu sein, gegenüber der Chemisorptionsphase I, die einer Reaktion von SO_2 mit CsCl unter Ausbildung einer Oberflächenspezies $\text{Cs}(\text{Cl-SO}_2)$ gleichgesetzt wird. Zur Erhärtung dieser Bindungsvorstellung, Schwefel gebunden an Chlor, wurde von Singh¹²⁶ eine Normalkoordinatenanalyse erstellt. Die Kraftkonstanten werden ungefähr gleich denen von Thionylchlorid gesetzt. In Tabelle 10 sind die Ergebnisse mit den beobachteten Werten der Normalschwingungsfrequenzen der Chemisorptionsphase I vergleichend dargestellt. Für $\text{Cl-}^{32}\text{SO}_2$ als auch für $\text{Cl-}^{34}\text{SO}_2$ wurde die gleiche F-Matrix benutzt. Es kann eine Obereinstimmung der berechneten und beobachteten Normalschwingungsfrequenzen registriert werden. Die Frequenzlagen sind unter anderem abhängig vom angesetzten Bindungswinkel $\angle \text{OSO}$, wie aus den Werten für $\text{Cl-}^{32}\text{SO}_2$ zu ersehen ist, wenn dieser um ein Grad höher gewählt wird. Die Gestalt der Normalschwingungen sind den Valenzkoordinatentransformationen zu entnehmen. Die Geometrie in Valenzkoordinaten ist der Abbildung 67 zu entnehmen. Die äußere Adsorbatschwingung besteht demnach hauptsächlich in der Translation $\nu(\text{T}_z)$, Schwefel gegen Chlor. 80% der potentiellen Energie sind in dieser Bindung lokalisiert, wie eine Analyse der Energieverteilung ergab.

Normalschwingg. (cm^{-1})	ν_1	$\Delta\nu_1$	ν_2	$\Delta\nu_2$	ν_3	$\Delta\nu_3$	ν_4
Adsorptionsphase A	1135	-16	526	+8	1304	-58	302
Chemisorptionsphase I	1143	-8	541	+22	1297	-65	215
Chemisorptionsphase II	1119	-32	537	+19	1259	-103	305 ¹³⁰⁾
Gas ^{119,120,121)}	1151		518		1362		
Flüssig ¹²²⁾	1144		524		1334		
Fest ¹²³⁾	1147		521		1330/1308		

Tabelle 9: Infrarotfrequenzen der Normalschwingungen im System SO_2 -
CsCl(Film) im Vergleich zu $\text{SO}_{2\text{gasf.}}$, flüssig, fest

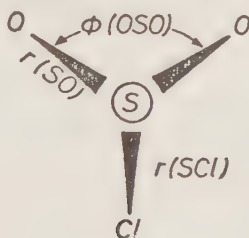


Abb. 67: Valenzkoordinaten im Komplex Cl-SO_2

Aus der Tatsache, daß nach Adsorptionszyklen bei tiefen Temperaturen, und nach Ausbildung der Chemisorptionsphase I mit II wieder die Adsorptionsphase A bei gleichen Frequenzen der Banden erhalten wurde, wird geschlossen, daß die CsCl-Filmoberfläche nicht durch die Ausbildung von I verändert wurde (Anlösen der Oberfläche). Möglicherweise stellt die Adsorptionsphase A einen äußeren Adsorptionskomplex dar, aus dem nach Abstandsverringern durch Einfrieren von Freiheitsgraden die innere Chemisorptionsphase I entsteht, die eine Oberflächenverbindung (reversibel) darstellt.

Normalschwingungen	1(ν_3)	2(ν_1)	3(ν_2)	4(ν_4)	5	6
	$\text{Cl-}^{32}\text{SO}_2$		$\phi(\text{OSO}) = 112^\circ$			
Berechnet cm^{-1}	1297.2	1143.2	541.9	215.1	66.54	112.0
Beobachtet	1297.0	1143.0	541.0	215.0	-	-
	$\text{Cl-}^{34}\text{SO}_2$		$\phi(\text{OSO}) = 112^\circ$			
Berechnet	1281.4	1136.7	536.9	214.30	66.23	109.9
Beobachtet	1283.0	1136.0	536.0	215.0	-	-
	$\text{Cl-}^{32}\text{SO}_2$		$\phi(\text{OSO}) = 113^\circ$			
Berechnet	1300.3	1140.0	544.0	214.8	111.3	66.67

Transformation von Normal- in Valenzkoordinaten

	$r(\text{SO})$	$r(\text{SO})$	$\phi(\text{OSO})$	$r(\text{SCl})$	$\phi(\text{OSCl})$	$\phi(\text{ClSO})$
$Q_1(\nu_3)$	<u>2.18</u>	<u>-2.18</u>	0	0	-0.02	0.02
$Q_2(\nu_1)$	<u>2.52</u>	<u>2.52</u>	0	0.85	0.22	0.22
$Q_3(\nu_2)$	0.74	0.74	<u>3.15</u>	0.46	-0.17	-0.17
$Q_4(\nu_4)$	-0.01	-0.01	-0.18	<u>4.41</u>	2.13	2.13
Q_5	-0.89	0.89	0	0	<u>3.07</u>	<u>-3.07</u>
Q_6	0.28	0.28	1.52	-1.34	2.33	2.33

Tabelle 10: Oberflächenverbindung $\text{Cs}(\text{Cl-SO}_2)$. Vergleich: Berechnete-Beobachtete Normalschwingungen. Transformation von Normal- in Valenzkoordinaten

Die erhaltene Ultraviolettabsorption stützt die Vorstellung, daß sich eine Spezies $(\text{Cl-SO}_2)^- \text{Cs}^+$ ausbildet, in der Ladungsübergänge stattfinden.

Die Isotopenschwingungen der Chemisorptionsphase I wurden sicher beobachtet. Zum Vergleich sind in Abbildung 68 die Isotopen-Aufspaltungen der Chemisorptionsphasen I und II dargestellt¹³⁰⁾. Die integralen Intensitätsverhältnisse 1 : 20 wurden verifiziert. Die Infrarotbanden der reinen Chemisorptionsphase II, wie sie von Heidberg und Hoefs¹³⁰⁾ aus I nach 40 Stunden bei $T = 201 \text{ K}$ und $p = 0,65 \text{ mbar}$ erhalten wurden, sind in Abbildung 69 dargestellt.

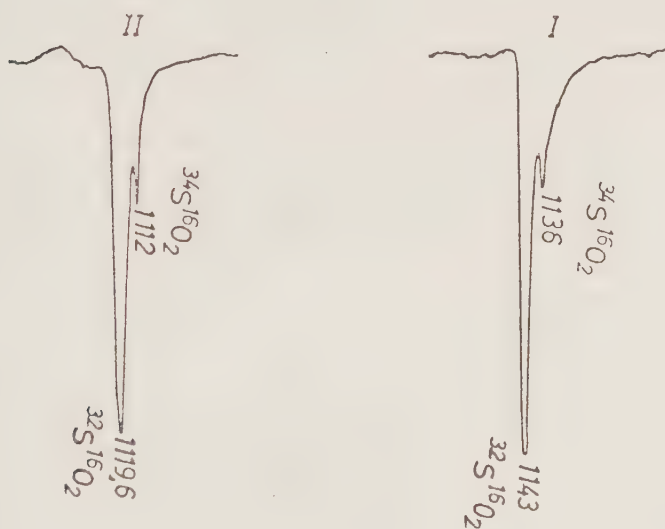


Abb. 68: Isotopenaufspaltung der symmetrischen SO-Banden der Chemisorptionsphasen I und II nach Heidberg und Hoefs^{130, 126)}

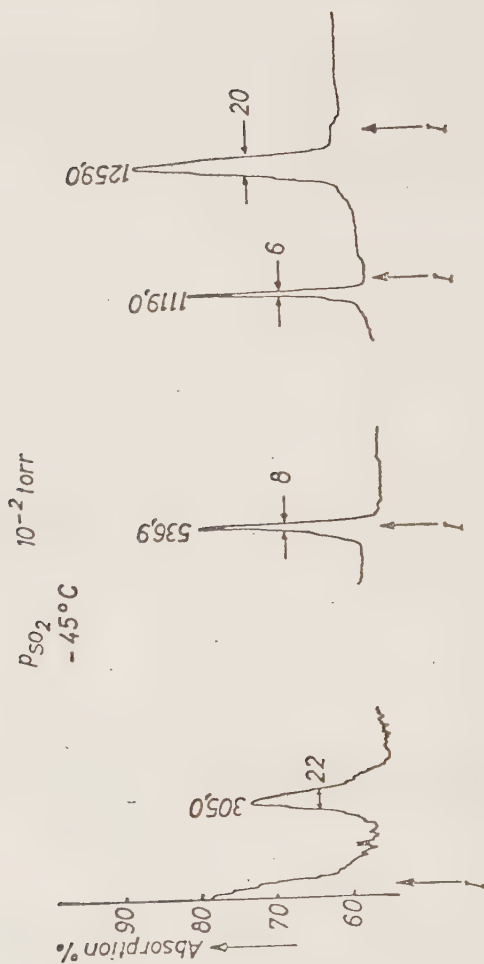


Abb. 69: IR-Banden der Chemisorptionsphase II. Pfeile bezeichnen Bandenlagen der Chemisorptionsphase I. Bandenmaxima und Halbwertsbreiten in cm^{-1} . Nach Heidberg und Hoefs¹³⁰⁾

4. Mögliche Anwendung der Kryospektroskopie

4.1. Nachweis von atomar verteilten Nickelteilchen - Katalysator-Zustandscharakterisierung

Problemstellung:

Mit Hilfe der Kryospektroskopie unter Ultrahochvakuum sollte folgende Aufgabenstellung zu lösen sein:

Lassen sich auf einer Festkörperoberfläche die thermodynamischen Voraussetzungen und die strukturellen Substratbedingungen herstellen, um unter sehr guten Vakuumbedingungen durch Vakuumverdampfung Atome bzw. kleinste Cluster herzustellen, die dann mit der UV-Kryo-Absorptionsspektroskopie als solche durch charakteristische Übergänge nachgewiesen werden können?

Liegen isolierte Metallatome oder kleine Metallcluster vor, so sind diskrete Übergänge vorhanden und aufgrund der hohen Oszillatorstärken ist eine Nachweisempfindlichkeit im ppB-Bereich gegeben. Dieses Verfahren der Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) kann nach den verschiedenen Methoden der Erzeugung der Atome, wie z.B. in der Flamme oder flammenlos eingeteilt werden. Die Isolierung von Atomen in Edelgasmatrizen (Matrixisolationsspektroskopie, MIS) und anschließende Analyse mit UV-VIS-Spektroskopie, Lumineszenzspektroskopie, ESR- und Mössbauer-Spektroskopie wird im allgemeinen unter Hochvakuum ausgeführt. Untersucht wird u.a. der Einfluß der verschiedenen Edelgasmatrizen auf diese Spektren. Benützt man die Oberfläche eines Alkalihalogenidfilms als Matrix, so sollte bei Temperaturen des flüssigen Heliums die Beweglichkeit der Metallatome soweit eingeschränkt sein, daß Atome nicht zu größeren Atomverbänden reagieren, die spektroskopisch mit diskreten Absorptionen nachweisbar sein sollten. Aus der MIS ist jedoch auch bekannt, daß bei charakteristischen Temperaturen (halbe Schmelztemperatur der Matrix) die in Co-Kondensation hergestellten Metallatome durch die erhöhte Mobilität koagulieren, angezeigt durch Verlust der diskreten Absorption.

Experimentelles

Bei verschiedenen tiefen Temperaturen im Bereich 25 K - 77 K wurde versucht, Ni-Atome und -Cluster auf NaCl-Filmoberflächen auf NaCl-Substraten zu erzeugen. Die Ni-Partikel wurden in der in Kapitel 2.2. beschriebenen IR-Zelle durch Metallverdampfung unter Ultrahochvakuum im 10^{-10} mbar Bereich erzeugt.

Der Nachweis der Ni-Atome erfolgte durch Aufnahme von UV-VIS-Spektren. Dazu wurde, wie in 3.3.2. bereits beschrieben, ein Hitachi UV-VIS-Spektrometer 139 eingesetzt und mit Hilfe eines beweglichen Metalltisches vor die spektroskopische Zelle zur Ausführung von Transmissionsmessungen justiert. Die Aufnahme der Transmissionsmessungen $T = I/I_0$ erfolgte in der Weise, daß erst I in dem Bereich 200 nm bis 350 nm in Schritten von 2 nm vermessen wurde und dann folgend I_0 in gleicher Weise, indem das Spektrometer, fixiert auf dem fahrbaren Metalltisch, von der Zelle weggeschoben wurde. Die Ablesung erfolgte über den Schreiberausgang mit einem digitalen Multimeter. Durch diese Ablesemöglichkeit kann die Ordinate um 200 % erweitert werden. Die Ordinaten-Genauigkeit wird mit ± 1 % angegeben. Die Reproduzierbarkeit war weit besser (0,1 %). Die durchschnittliche spektrale Bandbreite (Auflösung) betrug 0,8 nm.

Ergebnisse

In Abb. 70 a-d sind die UV-Kryospektren von 200 nm bis 350 nm der bei 77 K und 25 K durch Vakuumverdampfung auf NaCl (Film) hergestellten Nickelpartikel dargestellt. Zum Vergleich ist ein UV-Spektrum isolierter Nickelatome in einer Argonmatrix (siehe Abb. 70e) gegeben. Sowohl die bei 77 K als auch die bei 25 K hergestellten Nickelpartikel zeigen UV-Absorptionen, die erwartungsgemäß gegenüber den Nickelabsorptionen im Gas und in der Argonmatrix bei anderer Wellenlänge erscheinen. Die bei 25 K hergestellten Nickelpartikel zeigen größere und schärfere Absorption als die bei 77 K. In der Tabelle 11 sind die Zuordnungen der UV-Absorptionen nach Mann und Broida¹⁰⁷⁾ zusammen mit einer möglichen Zuordnung der UV-Absorptionen der Nickelatome adsorbiert auf NaCl (Film) zusammengestellt. Aus den Ergebnissen wird bei 25 K auf das Vorliegen von Nickelatomen und bei 77 K auf das Vorliegen von Clustern geschlossen. Da bekanntlich der Verteilungsgrad der Katalysatoren mit der katalytischen Wirksamkeit verbunden ist¹⁰⁸⁾, kann eine Katalysator-

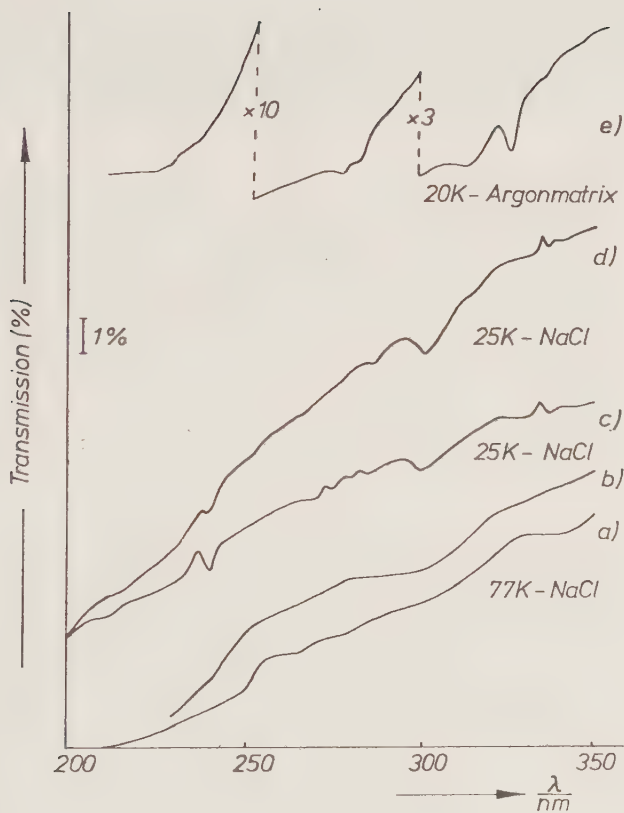


Abb. 70: UV-Absorption von Nickelpartikel (Atome, Cluster)
a-d auf NaCl-Oberflächen; e in der Argonmatrix ¹⁰⁷⁾

Zustandscharakterisierung bezüglich des Nachweises von atomar verteilten Metallpartikeln, möglicherweise in Katalysatorbetten, mit Hilfe der Kryospektroskopie ausgeführt werden.

Eine Aussage bezüglich der Oberflächenmobilität von auf NaCl (Film) adsorbierten Nickelatomen kann insofern getroffen werden, daß bei $T = 25 \text{ K}$ keine Koagulation innerhalb der Aufnahmezeit des Spektrums (60 Minuten) auftritt. Es wäre möglich, Mobilitäten und Diffusionen in Katalysatoren zeitaufgelöst zu messen.

Übergang	Symbol	$\lambda_g(\text{nm})$	$\nu_g(\text{cm}^{-1})$	$\lambda_{\text{Ar}}(\text{nm})$	$\lambda_o(\text{nm})$
$3d^8 4s(a^4F)4p$	$z^5F_4^o$	343,7	29 084	329,7	
$3d^9(a^2D)4p$	$z^3F_4^o$	339,1	29 481	320,3	337
$3d^8 4s(a^2F)4p$	$z^3G_5^o$	323,3	30 923	318,2	332
$3d^9(a^2D)4p$	$z^1F_3^o$	322,2	31 031		
$3d^8 4s(a^2F)4p$	$y^3F_4^o$	303,2	32 973	286,5	
	$y^3F_3^o$	310,1	33 112		
	$y^3D_3^o$	298,4	33 501	282,6	300 s
	$y^1I_3^o$	247,6	40 361	235,3	
$3d^8 4s(b^2D)4p$	$x^3F_4^o$	234,8	42 585		
	$x^3D_3^o$	234,5	42 621		
$3d^8 4s(a^4F)4p$	$w^3D_3^o$	233,7	42 768	231,5	240 s
	$y^3G_5^o$	232,0	43 090		
	$w^3F_4^o$	231,1	43 259		
$3d^8 4s(b^2D)4p$	$x^3F_3^o$	228,9	43 655		

Tab. 11: Zuordnung der Nickelatomabsorptionen in den Zuständen gasförmig (g), isoliert in Argonmatrix (Ar) und adsorbiert auf NaCl (Film) (o).
Nicklelektronenkonfiguration im Grundzustand: $3d^8 4s^2(a^3F_4)$

4.2. Boudouardsches Gleichgewicht: $2 \text{ CO} \rightleftharpoons \text{C} + \text{CO}_2$ - heterogen katalysierte Disproportionierung

Es soll eine mögliche Anwendung der Kryospektroskopie zur Erforschung heterogen katalysierter Reaktionen unter UHV diskutiert werden. Die Reaktionsprodukte der zu untersuchenden heterogen katalysierten Reaktion adsorbieren auf einem 77 K kalten NaCl(Film) und können qualitativ und quantitativ analysiert werden, wie in Abb. 71 dargestellt ist.

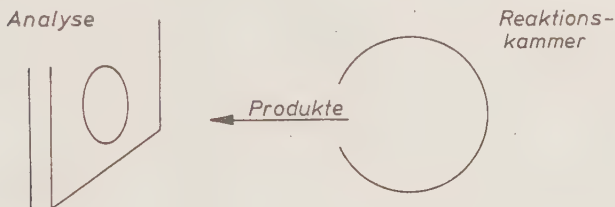


Abb. 71: Mögliche Anwendung der Kryospektroskopie an Salzfilmen in der heterogenen Katalyse

Nach dem hier geschilderten Prinzip wurden Spektren von an NaCl(Film) adsorbiertem Kohlendioxid erhalten, das, durch feinverteilten Nickelfilm katalysiert, durch Disproportionierung von zugelassenem Kohlenmonoxid entstanden war. Entdeckt wurde dieser Umstand am Ende eines Tieftemperaturadsorptionsversuches im System CO-Nickel und konnte reproduziert werden. Bei Abdampfung des Vorfilms im hinteren Teil der spektroskopischen Zelle (siehe Abb. 14) kondensierte dieser an den warmen Edelmühlwänden, die offensichtlich Voraussetzung dafür waren, daß nach Zugabe von CO eine Disproportionierung in C und CO_2 erfolgte. Ohne hier näher auf den Entstehungsmechanismus und die Kinetik der Disproportionierung einzugehen, sollen die erhaltenen Spektren von an NaCl(Film) adsorbiertem CO_2 , gezeigt in Abb. 72, diskutiert werden.

Die Zuordnung der IR-Frequenzen, wie in Tabelle 12 gezeigt, erfolgte nach Foman³⁵⁾ und Heidberg⁸⁾. Neu in dem gezeigten Spektrum sind die durch die hohe Auflösung möglicherweise erstmals erkennbaren Isotopenpeaks mit einer Aufspaltung der im freien Gas entartete Knickschwingung ν_2 von 15 cm^{-1} .

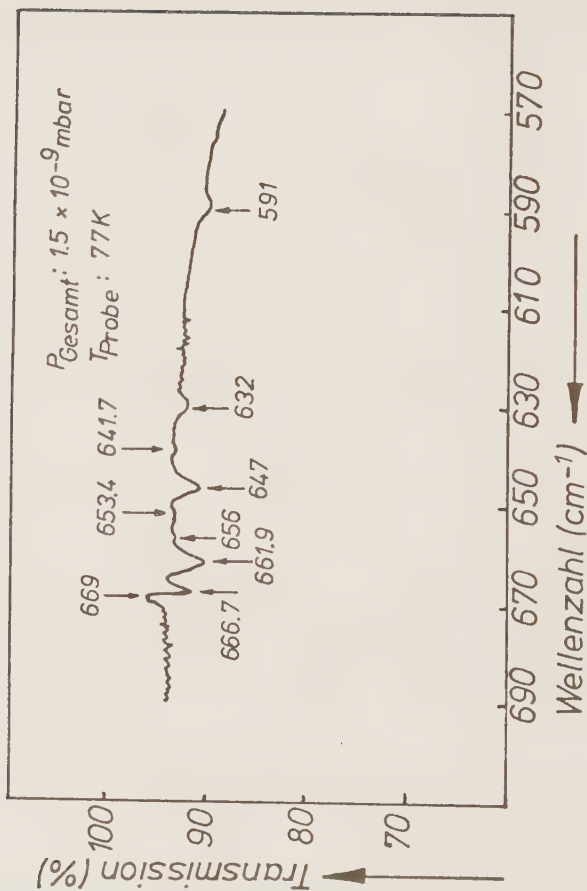


Abb. 72: IR-Absorptionsspektrum von adsorbiertem CO_2 an $\text{NaCl}(\text{Film})$

Frequenz cm^{-1}	Zuordnung	Bemerkung
669 666,7	ν_2 $^{12}\text{CO}_2$ gas	"Referenz"; scheinbar negative Absorption durch Überkompensation
661,9 647,0	ν_{2a} und ν_{2b} von $^{12}\text{CO}_2$ -NaCl Adsorbat	Aufspaltung von $14,9 \text{ cm}^{-1}$ 10)
656 641	ν_{2a} und ν_{2b} von $^{13}\text{CO}_2$ -NaCl Adsorbat	Aufspaltung mit 15 cm^{-1} in der gleichen Größenordnung wie im Fall $^{12}\text{CO}_2$ -NaCl
632 591	NaCl-(Adsorbens) zugehörige Absorptionen	Peaks werden schärfer bei $T < 50 \text{ K}$ 9)
653,4	ν_{2b} $^{12}\text{CO}_2$ fest	ν_{2a} 660 cm^{-1} ν_{2b} 653 cm^{-1} 7)

Tabelle 12: Zuordnung der Frequenzen des Spektrums der Abb.72

Diese Aufspaltung kann durch eine mit C_{2v} -Symmetrie angenommene Adsorptionslage des CO_2 -Moleküls mit der Achse parallel zur NaCl(100)-Oberfläche erklärt werden. In Abb. 73 a ist die energetisch bevorzugte Adsorptionsgeometrie, diagonal zur 2 D-NaCl-Einheitszelle (100), mit dem zugehörigen Adsorptionspotential für Translation parallel zur Oberfläche dargestellt 10). In Abb. 73 b ist für die gleiche Adsorptionsgeometrie das Adsorptionspotential V_A dargestellt, wie es von Heidberg, Chen und Singh aus semiempirischen Berechnungen erhalten wurde 10). Es wurde gezeigt, wie Reaktionsprodukte an NaCl-Flächen analysiert und zugeordnet werden können. Auf 1 Wellenlänge der zu erwartenden Hauptabsorption (z.B. $\nu_{2a} \text{ CO}_2$) kann die Kinetik des Reaktionsverlaufs über eine Messung der Intensität als Funktion der Zeit verfolgt werden. Nach Desorption und Abpumpen steht der Film für neue Abfangreaktionen zur Verfügung.

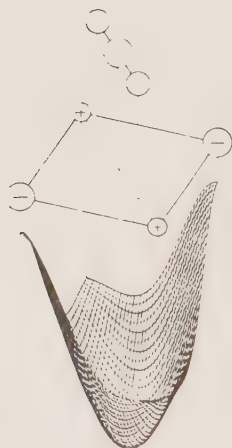


Abb. 73a: Paralleladsorption CO_2 -NaCl(100) der Symmetrie C_{2v} . Oberflächenabstand $z = 3,03 \text{ \AA}$; Poldistanz $\delta = 90^\circ$ und Azimut $\phi = 45^\circ$ ¹⁰⁾

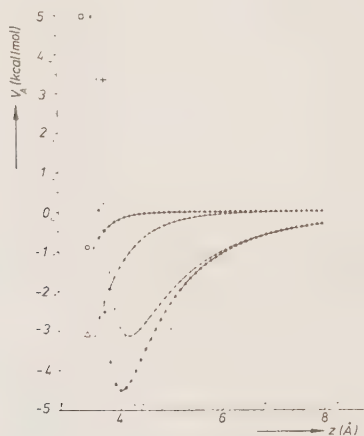


Abb. 73b: Adsorptionspotential V_A des CO_2 an der NaCl(100)-Fläche mit Oberflächen-Molekülabstand z . o Induktions-, Δ Coulomb-, + Dispersions- und Repulsions-, $\square$ Gesamtpotential ¹⁰⁾

4.3. Kombination mit laserinduzierter Desorption (DIMIR)⁺ - Desorption von Katalysatoroberflächen

Die Wechselwirkung von Infrarot-Laserpulsen mit Adsorbaten und Festkörperfilmen und die daraufhin folgende Desorption als induzierter Folgeprozeß wurde mit dem in Abb.74 dargestellten Schema von Heidberg kürzlich zusammengefaßt beschrieben ¹¹²⁾. Demnach können drei Fälle behandelt werden:

1. Die Absorption der Energie kann einmal nicht resonant bezüglich der Schwingungsfrequenz des adsorbierten Moleküls und nicht lokalisiert bezüglich des Adsorptionsplatzes erfolgen. Induziert wird eine "Thermische Desorption" von z. B. an Metallen adsorbierten Molekülen durch die IR-Laserstrahlung.
2. Im dazu konträren Fall wird eine resonante Energieabsorption durch die Einstrahlung von IR-Pulsen der Schwingungsfrequenz der adsorbierten Moleküle vorausgesetzt. Die Energieaufnahme erfolgt lokalisiert am Adsorptionsplatz. Induziert wird eine Desorption nach resonanter Anregung lokalisierter Adsorbatschwingungen.
3. Beim Vorliegen eines Festkörperfilms auf IR-transparenten Substanzen kann die Energieaufnahme resonant bezüglich der Schwingungsfrequenz ν der Filmvibronen erfolgen, wobei der Ort der Energieaufnahme nicht lokalisiert ist. Als Folge kann eine Verdampfung oder Desorption nach resonanter Anregung der Vibronen eintreten.

In den beiden letztgenannten Fällen ist eine IR-Analyse der Adsorbate die notwendige Voraussetzung zur Ermittlung der Resonanzschwingungsfrequenzen des Systems.

Eine Kombination der Methode der laserinduzierten Desorption mit der IR-Kryospektroskopie, unter Ultrahochvakuum ausführbar in derselben Apparatur, liegt auf der Hand.

Diesbezügliche Arbeiten sind im Gange. Es wurde eine IR Zelle-entwickelt, die an anderer Stelle beschrieben wird ¹¹¹⁾.

Ein kritischer Vergleich der Methoden am System kann ausgeführt werden, z. B. in der Erfassung der unterschiedlichen Nachweisempfindlichkeiten. Wie aus der Skizze einer vorgeschlagenen Meßanordnung (a) in Abb. 75 zu ersehen ist, können Infrarotspektren sogar simultan zur Laserdesorption ausgeführt werden. Jedoch ist ein Einfluß durch Reflexion des Infrarotlaserstrahles an den Metall-

⁺) DIMIR Akronym für Desorption Induced by Monochromatic Infrared Radiation

wänden der Apparatur zu erwarten, der aber durch Vergleich in der Meßstellung b), wo Kryospektroskopie und Laserdesorption hintereinander ausgeführt werden, quantitativ erfaßbar sein sollte.

Es steht somit eine brauchbare Kombination von Methoden zur Verfügung, die die Analyse desorbierender Reaktionsprodukte ermöglichen sollte.



Beispiele für induzierte Prozesse

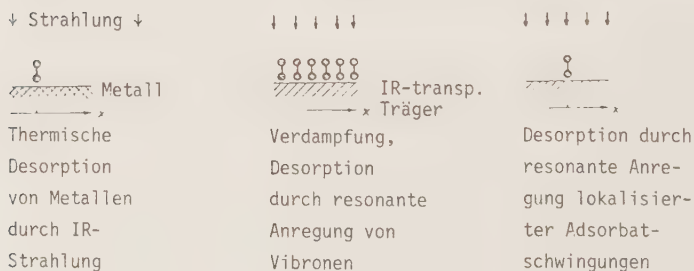
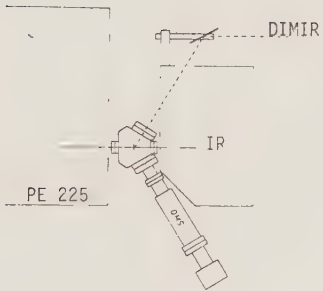


Abb. 74: Schema der Infrarot-Materie-Wechselwirkung mit Folgeprozessen

a)



b)

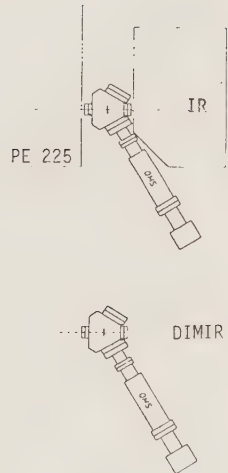


Abb. 75: Meßanordnung der Kombination von laserinduzierter Desorption (DIMIR) mit Infrarotkryospektroskopie unter Ultrahochvakuum
a) simultan b) hintereinander ausgeführt

5. Zusammenfassung

Es wurde die Tieftemperaturadsorption unter Ultrahochvakuum in den Systemen CO-NaCl, CO-Ni und SO₂-CsCl mit Infrarot- und optischer Kryospektroskopie untersucht. Ein Fensterdichtungssystem für Metallflansche mit Indium-O-Ringen wurde entwickelt, welches Spektroskopie bei Basisdrucken von $3 \cdot 10^{-10}$ mbar im Wellenlängenbereich 200 nm bis 50 μ m erstmals ermöglicht. Bei Temperaturen des flüssigen Heliums (Probetemperaturen ≥ 12 K) wurden erstmals Metall- und Alkalihalogenidfilme unter UHV aufgedampft, mit Adsorptiv belegt und unter statischen Verhältnissen spektroskopiert.

Die isostere Adsorptionswärme q_i von CO an NaCl (Film) wurde zu 19 kJ/mol bei verschwindender Bedeckung aus den Infrarotabsorptionen durch CO-NaCl (Film) bei ($64 \leq T \leq 90$) K bestimmt und eine Abnahme von q_i mit steigender Belegung gefunden. Die Adsorption von CO an NaCl (Film) bei $T \leq 20$ K ist behindert; aus dem metastabilen Primäradsorbat $\bar{\alpha}$ -CO-NaCl entsteht metastabiles μ -CO-NaCl durch Temperaturerhöhung $T \leq 20$ K. Die inneren Schwingungsfrequenzen von $\bar{\alpha}$ -CO-NaCl (Film) und μ -CO-NaCl (Film) liegen bei 2138 cm^{-1} und 2153 cm^{-1} . Die Oberflächendiffusion in CO-NaCl ist behindert bis 40 K, die Aktivierungsenergie wird zu < 10 kJ/mol abgeschätzt. Die Frequenz von bei freier Oberflächenmobilität entstehendem σ -CO-NaCl (Film) verschiebt sich mit steigender Belegung in Richtung der Gasfrequenz. Sie beträgt bei Maximalbelegung 2153 cm^{-1} und bei einer Belegung von 0,5 % der Maximalabsorption 2162 cm^{-1} .

In dem Chemisorptionssystem CO-Ni ist die Adsorption bei $T < 25$ K behindert. Erst nach Erwärmung auf 35 K ist eine Adsorptionsphase nachweisbar. Die inneren Frequenzen der CO-Ni (Film)-Adsorbate sind abhängig von den Bedingungen der Filmherstellung. Es werden die Herstellungsbedingungen für (111)- und (100)-Ni-Filme angegeben.

Im System SO₂-CsCl(Film) werden sämtliche inneren Schwingungen und eine äußere Schwingung unter Ultrahochvakuum beobachtet. Diese Adsorbatschwingung im Oberflächenfeld des Adsorbens erscheint für die Adsorptionsphase A bei 300 cm^{-1} . Es wurden weitere Adsorptionsphasen gefunden.

6. Anhang

6.1. Herstellung monokristalliner Nickelfilme auf Alkalihalogenid-substraten

6.1.1. Übersicht über die Verfahren

Alkalihalogenidspaltflächen eignen sich auf Grund ihrer definierten Oberfläche vorzüglich als Substrate für das orientierte Wachstum aufgedampfter Metallschichten. Orientiertes Wachstum aufgedampfter dünner Silberschichten auf einkristalline NaCl-Spaltflächen beobachteten erstmals Lassen und Brück⁴⁵⁾. Sie bestimmten eine Minimaltemperatur unterhalb deren keine reinen Einkristallbeugungsdiagramme mehr erhalten wurden. Ferner konnte der Einfluß der Polarisierbarkeit der Spaltflächenionen des Substrats geklärt werden. Je größer die Polarisierbarkeit der Substationen, desto geringer ist die benötigte minimale Temperatur $T_{\min}$, ab der Epitaxie beobachtet wird. Über die Schichtdicke wird ausgesagt, daß bei zunehmender Schichtdicke ein bevorzugtes Wachstum der schon in dünner Schicht orientierten Kristallite stattfindet, so daß die unorientierten Kristallite durch das schnellere Wachstum der orientierten überdeckt werden. Göttische⁴⁶⁾ kann diese Beobachtung nicht finden. Seine Versuche ergeben eine zunehmende Desorientierung mit wachsender Schichtdicke. Als Untersuchungsmethode dient die Methode der Interferenzen, die es gestattet, die Orientierung und Struktur sehr dünner kristalliner Schichten zu ermitteln. Dabei konnte nachgewiesen werden, daß eine längere Einwirkung des Elektronenstrahls auf die aufgedampfte Schicht keinen Einfluß auf die Struktur und die untersuchten Eigenschaften hat. Die relativen Gitterkonstantendifferenzen beim umgekehrten Fall, nämlich dem orientierten Wachstum von Alkalihalogeniden auf Metalleinkristallen betragen 10%.

Bei orientiertem Aufwachsen von Metallen auf Alkalihalogenidspaltflächen ist im allgemeinen die Toleranzweite viel größer. Kupfer, z.B., wächst auf einer KJ-Spaltfläche noch einkristallin und kantenparallel auf, obwohl die Gitterkonstante von KJ fast doppelt so groß ist wie die von Kupfer ($d_{Cu} = 3.61 \text{ \AA}$; $d_{KJ} = 7.07 \text{ \AA}$).

Brück fordert dazu, daß die Entfernungssumme korrespondierender Metall-

atome und Cl^- - Ionen ein Minimum werden soll, d. h., daß die Metallatome nach Abgabe ihrer Sublimationsenergie einen Platz auf der Unterlage einnehmen, der energetisch am günstigsten ist, so daß die Metallatome sich möglichst nahe an die Cl^- - Ionen legen, dabei unter sich aber die Gitterkonstante des kompakten Metallkristalls ausbilden. Bei Betrachtung benachbarter Zellen wird der Einfluß der Toleranzweite kritischer. Zwillingsbildung tritt in sehr dünnen Schichten nicht auf. Nach einer Theorie von Engel ⁴⁷⁾ sollte eine Ionisation der Substrate Einfluß nehmen.

In der Energiebilanz des dazu benötigten Wärmebetrages werden aufgeführt:

- Herabsetzung der Ionisationsenergie eines Dielektrikums durch Berührung eines Metallatoms
- Bildung eines Oberflächen-F-Zentrums
- Coulombenergie der Bindung Metall - Chlor.

Es besteht demnach ein Zusammenhang zwischen den Orientierungstemperaturen und den Ionisationsenergien der Metalle. Die Möglichkeit einer quantitativen Erfassung wird bezweifelt. Auch die Härte der Unterlage soll nach Neuhaus und Noll ⁵⁹⁾ in Zusammenhang stehen.

Göttsche gibt die minimale Temperatur für das Auftreten von Epitaxie für folgende Systeme an: Ag, Au, Pd, Cu auf (100) NaCl, LiF, KCl, KJ.

Die Arbeiten wurden im Hochvakuum ausgeführt. $T_{\min}$ bewegt sich zwischen 80 - 400°C.

Nach Göttsche ist es möglich, durch Temperaturbehandlung nachträglich Orientierung aufgedampfter Metallschichten zu erreichen.

In neuerer Zeit erschienen unter UHV-Bedingungen nur wenige Arbeiten über die Epitaxie dünner Schichten. Cosandey et al. ⁴⁸⁾ stellt die Parameter für die Herstellung monokristalliner Filme wie folgt auf:

- Substratmaterial
- Präparation
- Temperatur
- Abscheidungs geschwindigkeit
- Vakuumbedingungen.

Dazu nennt er "Tricks", die die Epitaxie begünstigen. Diese sind:

- UHV-Bedingungen
- Hohe Abscheidungsrate während der ersten Stufe des Wachstums
- Vortempnern der Substrate
- Nachtempnern der Filme

- Vorbelegung der Substrate mit Wasser
- Anlegen elektrischer Felder
- Pulsverdampfung
- Vorabdampfung einer NaCl-Schicht oder Kohlenstoffschicht

Cosandey et al. untersuchten den Einfluß eines Elektronenbombardements während der ersten Stufe des epitaktischen Wachstums von Au und Ag auf NaCl. Die Auswirkungen sind:

- 1) Ausheilen der Oberfläche durch Anregung von Oberflächenverunreinigungen
- 2) Erzeugung von Oberflächenfehlstellen, die als Keime wirken
- 3) Bildung von Oberflächen-F-Zentren.

Da im Rahmen der hier auszuführenden Arbeit keine Elektronendusche zur Verfügung steht, kann ein Elektronenbombardement zur Induktion der Epitaxie nicht herangezogen werden. Als einzige Referenzen verbleiben die Arbeiten von Christmann und Ertl⁵⁰⁾ und von Egert et al.⁴⁹⁾ als Beispiele für monokristalline Filme auf NaCl Substrat im Ultrahochvakuum. Nach Egert et al.⁴⁹⁾ werden (100) NaCl-Substratoberflächen durch Spalten eines Einkristalls an der Luft hergestellt (Herstellungsbedingungen der Firma Korth, Kiel). Zur Messung des Filmwiderstandes werden zwei schmale Goldstreifen im Hochvakuum aufgedampft. Nach dem Ausheizen bei 500 K wird ein Druck von $1 \cdot 10^{-8}$ Pa erreicht. Ni wird von einem helixartig geformten Nickeldraht (MCR, 99.995% Ni) aufgedampft. Der Restdruck während des Aufdampfens liegt unter $1 \cdot 10^{-7}$ Pa. Die Aufdampfgeschwindigkeit beträgt 1-5 Å/min (bestimmt mit quartz oscillation monitor, Sloan). Der elektrische Widerstand des wachsenden Films wird mit der Quadrupolmethode gemessen. Die Oberflächenstruktur wurde mittels LEED untersucht. Zur Charakterisierung der Oberfläche wurden Augerspektren aufgenommen. Nach dem Herausnehmen aus dem UHV wurden weitere strukturelle Untersuchungen mit Röntgenstrahlen, HEED⁺ und Transmissionselektronenspektroskopie durchgeführt. Die besten Ergebnisse in Hinsicht auf die Epitaxie des Films wurden bei einer Substrattemperatur von 480 K erreicht. Die mittels HEED erhaltenen Beugungsmuster zeigen ein beinahe perfektes Einkristalldiagramm des kubisch flächenzentrierten Ni-Gitters in (100) Orientierung. Alle Filme von kubisch flächenzentrierten Metallen, die durch Sublimation unter UHV-Bedingungen gewachsen sind, zeigen eine Tendenz

⁺ HEED, Akronym für High Energy Electron Diffraction

zum Verdoppeln einer (111) Ebene, was zu weiteren Punkten führt. Die Transmissionselektronenspektroskopie zeigt eine zusammenhängende Schicht mit Spalten. Die Stapelfehler zeigen an, daß der Ni-Film aus vielen kleinen geordneten Kristalliten besteht, die unter einem kleinen Winkel zusammengewachsen sind. Eine weitere Sublimation von Nickel bei Substrattemperaturen von 350 und 515 K hat keinen Einfluß auf die Struktur des Filmes. Bei den Röntgenbeugungsversuchen wurde ein Texturgoniometer benutzt. Die LEED Analyse der Oberflächenstruktur an dünnen Filmen war wegen einer örtlichen Ladungsbildung der Probe erschwert. Bei Filmen, die dicker als 100 Å sind, konnte man das Beugungsmuster als das der (100) Oberfläche identifizieren. Stark mit Chlor verunreinigte Filme zeigen eine Chlor c(2x2) Struktur auf Nickel, die bei weiterem Aufdampfen oder nach Reinigen verschwindet. Das Auger-Spektrum eines relativ dünnen Filmes (100 Å) zeigt, daß die Ni-Oberfläche noch sehr rein ist, weil eine Oberflächenverunreinigung zu einem starken Abfall der Intensität des Ni-Signals bei niedriger Energie (62eV) führen würde. Es können die Chlor Auger-Übergänge mit einer direkten Wechselwirkung des primären Elektronenstrahls mit dem NaCl-Kristall verbunden werden. Weitere Nickel-Aufdampfung bei erhöhter Substrattemperatur führt zu starken Veränderungen in den Augerspektren der Filme. Bei einer Filmdicke von ungefähr 600 Å sind die Intensitäten des Chlors und die Nickel-Signale bei 62eV relativ kleiner als der Nickel-Peak bei 849eV. Das bedeutet, daß es kein Chlorsignal mehr von der unbedeckten NaCl-Oberfläche gibt, weil der Film nur wenige Spalten hat und die Filmoberfläche durch Chlor verunreinigt ist. Dieses Ergebnis wird von der Tatsache unterstützt, daß das Chlorsignal durch Erhitzen des Filmes auf 500 K vergrößert werden kann. Ein Unterschied in der chemischen Natur des Chlor an der Oberfläche von kontinuierlichen und diskontinuierlichen Filmen kann aus den unterschiedlichen Linienschärfen der Chlorübergänge in den entsprechenden Auger-Spektren gefolgert werden. Im allgemeinen kann die Chlorverunreinigung des kontinuierlichen Filmes bei erneutem Aufdampfen von Nickel und bei milden Reinigungsbedingungen reduziert werden. Es ist nicht möglich, saubere Oberflächen zu erhalten, ohne die Ordnung der Oberfläche zu zerstören. Aus den Strukturuntersuchungen kann man ersehen, daß wohlgeordnete epitaktische Ni-Filme auf NaCl-Substraten hergestellt werden können, aber die AES zeigen, daß die Ni-Filme immer einen gewissen Grad an Verunreinigungen aufweisen.

Schönauer und Ertl⁵⁶⁾ untersuchten die Struktur von Pd, Ag und Cu-Filmen auf luftgespaltenen Steinsalzen und Micropräparaten mittels LEED, AES und durch Messung des elektrischen Widerstandes. Dazu kamen elektronenmikroskopische Aufnahmen. Es sollte besonders die erste Stufe des epitaxialen Wachstums untersucht werden. Es werden in situ Untersuchungen ausgeführt wie auch von Bauer und Poppa⁵⁷⁾. Die Untersuchungen wurden zum besseren Verständnis der LEED und AES ausgeführt.

Der primäre Elektronenstrom für die AES wurde auf 10 A begrenzt, um die Struktur des NaCl-Substrates nicht zu zerstören. Die Steinsalz (Korn-, Kie-) und Micropräparate wurden durch Spalten an der Luft hergestellt. Kontakt für die Widerstandsmessungen erfolgte über Goldaufdampfungen. Betriebsdruck: $1 \cdot 10^{-10}$ Torr. Aufdampfdruck: $5 \cdot 10^{-10}$ Torr. Einige der metallischen Filme wurden mit Hilfe eines Elektronenmikroskops untersucht. Es wurde eine Hertz-Knudsen Zelle benutzt. Durch einen konstanten Strom konnte eine konstante Aufdampfungsrate aufrechterhalten werden, diese wurde mit einer Quartz-Mikrowaage gemessen. Aufdampfrate für Cu: 180 Å/min., für Pd: 0.3 Å/min.

Außer anderen gegebenen und überlieferten (Schichtdickenmessung) wird der Kondensationskoeffizient von 1 abweichen. Eine unmittelbare Schichtdickenmessung wird nicht ausgeführt, sondern es wird aus der abgedampften Menge auf die Filmdicke geschlossen.

Ergebnisse: Pd (100) auf NaCl

$T_{\text{epit}} = 150 - 300^\circ\text{C}$

Aufdampfrate: 6 Å/sec

Filmdicke: einige 100 Å

$T = 200^\circ\text{C}$: Pd (100) perfekt

$T = 100$ bzw. 300°C : Pd Faserstruktur

Stückchenwerte für Pd: $\lambda_D = 3.3$ Å (identisch mit dem bulk-Wert,

Die Quarzwaage zeigt ein Schmelzen (AES). Der elektrische Widerstand zeigte (10⁶ Ω), daß kein kontinuierlicher Metallfilm vorlag (50 Å). Bei 500 Å liegt ein kontinuierlicher Film vor. Das Selten-Signal ist relativ zum Pd-Signal klein.

Ag (100) auf NaCl

Ähnlich wie bei Pd, optimale Temperatur: 150°C .

Ausgeprägte kristalline Teilchen erst ab größerer Dicke.

Pd (111) auf Mica

Hier liegen die optimalen Epitaxietemperaturen höher, wie auch bei Cu (111) auf Mica.

In der Diskussion weisen Christmann und Ertl darauf hin, daß Epitaxie auch bei Raumtemperatur beobachtet werden kann. Für den Entstehungsmechanismus nehmen sie den Volmer-Weber-Mechanismus an, d. h. Ausbildung und Wachstum eines individuellen Keimes. Diese statistisch verteilten Keime koaleszieren zu kleinen Kristalliten (LEED Muster). Jedoch sind diese Kristallite größer als die Auflösungsgrenze langsamer Elektronen. Der ziemlich hohe Widerstand zu Beginn des Filmwachstums wird als Beweis für die Verteilung der Keime herangezogen. Zur Reinheit der Filmoberflächen wird auf die Ultrareinheit der verwendeten Metalle verwiesen und ein ausreichendes Entgasen vor der Verdampfung gefordert. Beobachtete Verunreinigungen sind trotzdem Schwefel und Kohlenstoff. Diese können durch gemäßigtes Sputtern mit Ar-Ionen entfernt werden. Bei Verwendung von Steinsalzsubstraten müssen höhere Temperaturen vermieden werden, da Chlor das Metall kontaminieren wird (Diffusion).

6.1.2. Ausführung

Bei der Herstellung der monokristallinen Nickelfilme zur Untersuchung der Tieftemperaturwechselwirkung mit CO wurde ultrareines Material verwendet (MCA, MARZ 99,995% Ni). Nach tagelangem Ausgasen der Nickelwendele im 10^{-10} mbar Bereich bzw. Abdampfen mehrerer Vorfilme in zurückgefahrener Verdampferposition (siehe 2.2., Abb.) wurde ein epitaktischer monokristalliner Nickelfilm bei einem Restgasdruck (ca. $1 \cdot 10^{-9}$ mbar) und bei einer Substrattemperatur von 320 K aufgebracht. Zur Induktion der Epitaxie wurde auf die luftgespaltene (100) NaCl Spaltfläche (Fa. Korth, Kiel) ein dünner NaCl Film aufgebracht^{48, 51}). Höhere Substrattemperaturen wurden vermieden, um die Oberfläche auf keinen Fall durch diffundierende Chloridionen zu verunreinigen, da weder Auger Spektroskopie zur Charakterisierung der Oberflächensauberkeit noch Elektronenbombardement zur Nachreinigung der Filme zur Verfügung stand. Die ausgeführten röntgendiffraktometrischen Untersuchungen zeigten tatsächlich weitgehend 200 Nickelreflexe neben geringfügiger (<5%) Intensität von

111 Reflexen, im Gegensatz zu Filmen, die, im Temperaturbereich ≤ 77 K hergestellt, ausschließlich 111 Reflexe und keine 200 Reflexe zeigten ($< 0,1$ %). Dies bedeutet, daß bei tiefen Substrattemperaturen ≤ 77 K die dichteste Fläche des kubisch-flächenzentrierten Kristallsystems des Nickels ausgebildet wird und somit monokristalline 111 Filme vorliegen (Abb. 77). Kontinuität der Oberflächen wurde durch TEM Aufnahmen bewiesen (siehe 6.1.4.). Die für Metallflächen typische hohe Reflexion kann in den in 6.1.3. gezeigten Fotos eines monokristallinen Nickelfilmes auf NaCl Substrat bei verschiedener Beleuchtung belegt werden. Die ausgeführte quantitative kolorimetrische Mikroanalyse des Nickel-Diacetyldioxim-Komplexes bei 450 nm ergab $\approx 1 \text{ \AA/s}$ als Abscheidungsrate bei der Herstellung der Filme. Eingekühlte Außentanks während der Filmherstellung stellen kalte Flächen dar und sind somit Kryopumpen für mögliche Verunreinigung.

6.1.3. Infrarotabsorption von reinen Nickelfilmen - Berechnung des Extinktionskoeffizienten

Im Gegensatz zur diskreten Absorption nichtmetallischer Stoffe, zeigen Metalle bereits im Ultravioletten (siehe 4.1.) beginnend, im Infraroten mit wachsender Wellenlänge zunächst ansteigende Absorption. Metalle werden als starke Absorber beschrieben, obwohl von der einfallenden Strahlung ein kleiner Anteil absorbiert wird, und der größere Anteil reflektiert⁵³⁾. Das Beersche Gesetz muß um den auftretenden Reflexionsanteil erweitert werden. Für den hier gegebenen Sonderfall des senkrechten Einfalls wird das Reflexionsvermögen wie folgt angegeben:

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (1)$$

n ist die Brechungszahl und k die Absorptionskonstante. Bei Metallen überwiegt k^2 und gibt das hohe Reflexionsvermögen wider. Bei NaCl z. B. kann k^2 vernachlässigt werden und das Reflexionsvermögen ist 4 % mit $n = 1.54$.

Angesichts der Kontinuität der monokristallinen Nickelfilme ist mit Streuverlusten nicht zu rechnen. Die Absorptionskonstanten für Metalle liegen bei 10^5 mm^{-1} . Der Zusammenhang von spezifischer elektrischer Leitfähigkeit κ und der Wellenlänge λ mit der Absorptionskonstanten k ist wie folgt gegeben⁵³⁾:

$$k = \left(\frac{4 \pi}{c} \frac{\kappa}{\lambda} \right)^{1/2} \quad (2)$$

Bei der Bewertung der gezeigten IR Spektren von mit CO bedeckten monokristallinen Nickelfilmen sollte berücksichtigt werden, daß gerade die Oberflächeneigenschaften empfindlich auf die optischen Eigenschaften wirken, wie Christianseneffekt und anormaler Transmissionseffekt im Fall der bei 77 K hergestellten Nickelfilme zeigen (siehe 3.2.2.1.).

In der Abb. 76 ist der Zusammenhang zwischen Filmdicke und Extinktion bei 4000 cm^{-1} , wie sie im Rahmen dieser Arbeit festgestellt wurde im Vergleich zu einer für Metalle typischen berechneten Kurve dargestellt. Der Extinktionskoeffizient ϵ des Nickelfilms wurde zu $4 \times 10^3 \text{ mm}^{-1}$ berechnet. Die ab $600 \text{ \AA}$ auftretende Diskrepanz kann mit dem Reflexionsanteil befriedigend erklärt werden.

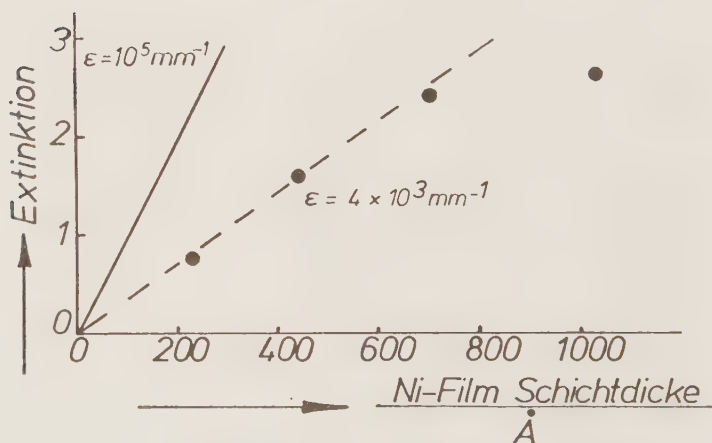


Abb. 76: Zusammenhang zwischen Schichtdicke und Extinktion bei 4000 cm^{-1} von monokristallinen Nickelfilmen

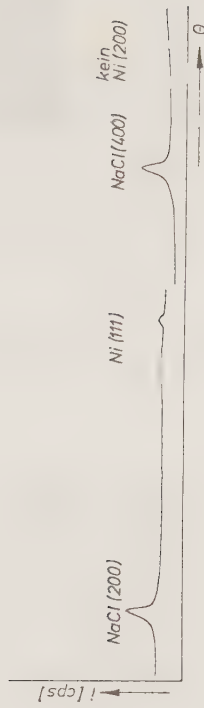
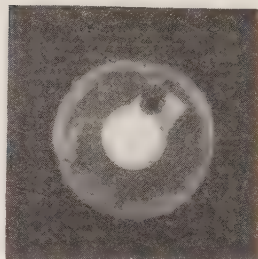


Abb. 77: Röntgenographische Beugungsaufnahme von (111) Ni-Film auf NaCl(100)-Substrat



Fotos monokristalliner Nickelfilme auf NaCl-Substrat bei verschiedener Beleuchtung

6.1.4. Untersuchung der Oberflächenbeschaffenheit der Transmissions-elektronenmikroskopie

Präparation der Proben:

Unmittelbar nach Belüften der Ultrahochvakuumapparatur wurden die Steinsalzsubstrate in einem mit Trockenmittel gefüllten, evakuierten Exsikator zur Untersuchung in das Institut für Werkstoffwissenschaften I gebracht.

Ausgehend von Drucken im mittleren 10^{-4} mbar Bereich wird durch Zünden eines Kohlelichtbogens ein amorpher Kohlefilm aufgedampft, der mit Platin, zur Kontrasterhöhung, angereichert ist. Aufdampfwinkel ist 60° ; es werden 4 Zündungen vorgenommen. Mit einer Platinspritze wird der Kohlefilm so eingeritzt, daß Quadrate von 1 - 2 mm Kantenlänge entstehen. In ca. 40 ml Methanol-Wasser Mischung (1:1) lösen sich die eingeritzten Nickel-Kohlefilmflächen von NaCl ab und werden mit kleinen Kupfernetzen, die eigentlich die Proben im Elektronenmikroskop halten, gefangen, kurz in reines Methanol getaucht und dann in H_2O dest. gebracht, wo sie aufgrund der hohen Oberflächenspannung vom Netz abspringen.

Um das Nickel abzulösen, werden die Proben in rauchende HCl (37 %) gebracht. In 2 - 5 Minuten werden die Proben klar, in H_2O dest. gespült und auf einem Filterpapier getrocknet.

Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM):

Die Proben werden mit einem Phillips EM 400 T mikroskopiert. Es wurden zwei Proben und diese wiederum an verschiedenen Stellen der Oberfläche bei 17000- und 100 000-facher Vergrößerung beobachtet und fotografiert.

Ergebnisse:

Bei dieser Methode der Abdruck-Mikroskopie kann aus der Struktur des Kohlefilms bedingt auf die Oberflächenbeschaffenheit des Nickelfilms geschlossen werden. Es wird vorausgesetzt, daß der Kohle-Platinfilm selbst vollkommen amorph ist und nur den wahren Oberflächendruck wiedergibt. Die Oberfläche der monokristallinen Nickelfilme erweist sich demnach als glatt und mit "Narben" bzw. "Poren" überzogen, deren Durchmesser auf ca. 0,02 μm geschätzt wird., was den hohen metallischen Glanz erklärt (siehe Abb. 41).

In Abb. 78 sind die TEM-Aufnahmen von zwei Proben an verschiedenen Stellen bei verschiedener Vergrößerung dargestellt. Der Maßstab ergibt sich dann zusammen mit der gewählten photographischen Vergrößerung und ist ins Bild gezeichnet.

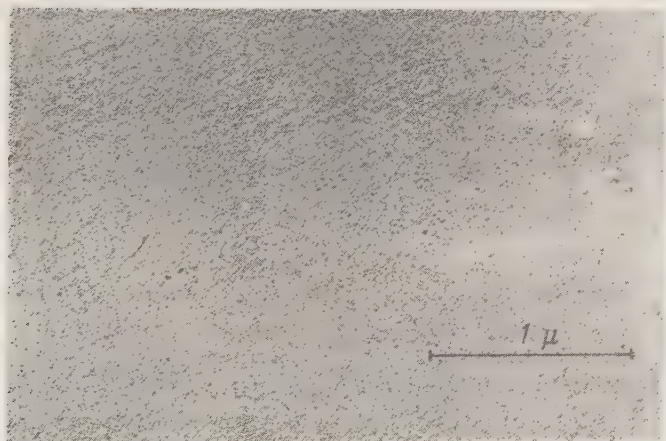


Abb. 78 a: TEM-Aufnahmen eines monokristallinen (100) Nickelfilms, ca. 1000 Å dick, bei 17000-facher elektronenmikroskopischer Vergrößerung



Abb. 78b: TEM-Aufnahmen eines monokristallinen (100) Nickelfilms, ca. 1000 Å dick, bei 100 000-facher elektronenmikroskopischer Vergrößerung

6.2. Apparatur und Ausführung der Destillation von Schwefeldioxid unter Hochvakuum

Das UHV-saubere Arbeiten mit SO_2 als Adsorptiv in Metallapparaturen ist aufgrund der starken Wechselwirkungen mit den Edelstahlflächen problematisch. Es wurden, wie in Kapitel 3.3. berichtet, Verdrängungsreaktionen beobachtet. Bei niedrigen Drucken (10^{-10} bis 10^{-5} mbar) besteht das Restgas bei niedrigen SO_2 -Partialdrucken im wesentlichen aus CO , CO_2 und Ar. Komponenten also, die mit Massenspektroskopieanalyse nachgewiesen, nicht durch SO_2 mitgebracht wurden. Um Verunreinigungen der Vakuumanlage so niedrig wie möglich zu halten, wurde das SO_2 , das für die Tieftemperaturadsorption SO_2 -CsCl eingesetzt werden soll, durch folgende Reinigung, durch fraktionierte Molekularsiebadsorption und anschließende dreimalige Tieftemperaturdestillation unter Hochvakuum gereinigt.

Substanzen

SO_2 , puris., Fa. Fluka, > 99,7 % + < 0,015 % H_2O , 0,005 % H_2SO_4 , 0,01 % Verdampfungsrückstand.

Molekularsieb, Fa. Merck 5704 (3 Å Perlform 2 mm Ø).

Nach Grubner et al.¹¹⁸⁾ adsorbiert ein Molekularsieb 3 Å und nicht SO_2 , was mit einem Molekularsieb 4 Å festgehalten wird. Es wurde 5facher Molekularsiebüberschuß eingesetzt (Kapazität 19 %/g). Zur Entfernung von Staub wurde 10mal mit Wasser gewaschen und abdekantiert. Danach 20 Stunden bei 150°C und 5 Stunden bei 260°C ausgeheizt.

Hochvakuumapparatur

Zur Ausführung der Hochvakuumdestillation wurde in den Institutswerkstätten eine Duranglasapparatur gebaut, die mit einem Hochvakuumstand²⁷⁾ verbunden wurde, dargestellt in Abb. 79. Das Hochvakuum wurde mit einer Quecksilberdiffusionspumpe hergestellt. Vor der Destillation wurden die Ampullen, die Destillationskolben, Kühlfallen und das Molekularsieb bei Hochvakuum von 1×10^{-6} mbar und einer Temperatur von 250°C ausgeheizt.

Die Abtrennung von H_2O erfolgte in den Schritten: fraktionierte Molekularsiebadsorption (dynamisch), Abpumpen flüchtiger Bestandteile über festem SO_2 bei 77 K und dreifacher Tieftemperaturdestillation.

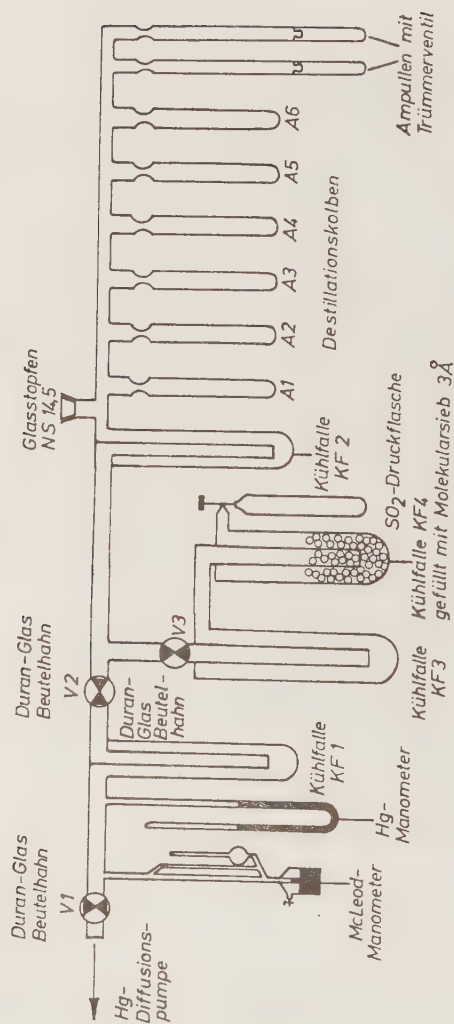


Abb. 79 Apparat zur Tieftemperaturdestillation von SO_2 unter Hochvakuum

Ausführung

1. V1, V2 und V3 offen; KF1 mit LN_2 auf 77 K kühlen; Hochvakuum 10^{-5} mbar herstellen.
2. V3 schließen, KF3 mit Aceton/ CO_2 auf 200 K kühlen; SO_2 durch Molekularsieb von KF4 in KF5 einkondensieren (ca. 15 ml).
3. KF3 mit LN_2 auf 77 K kühlen, V3 öffnen und 4 h im Hochvakuum 10^{-5} mbar pumpen (flüchtige Verunreinigungen, Luft werden abgepumpt).
4. V2 schließen, A1 auf 77 K kühlen.
5. KF3 mit 220 K Aceton/ CO_2 Mischung wärmen.
6. 1. Fraktion der 1. Destillation in A1 auffangen, abschmelzen.
7. A2 auf 77 K einkühlen, 2. und 3. Fraktion der 1. Destillation auffangen.
8. V3 schließen; 4. Fraktion der 1. Destillation in KF3 belassen und KF3 auf 77 K kühlen.
9. V2 öffnen, 30 min im Hochvakuum 10^{-5} mbar pumpen; dabei kurz V3 öffnen, um im Beutelhahn Vakuum sicherzustellen.
10. V2 schließen, A3 auf 77 K kühlen.
11. A2 mit 220 K Aceton/ CO_2 Mischung wärmen.
12. 1. Fraktion der 2. Destillation in A3 auffangen, abschmelzen.
13. A4 auf 77 K kühlen; 2. und 3. Fraktion der 2. Destillation einkondensieren.
14. A2 auf 77 K kühlen¹ und mit 4. Fraktion der 2. Destillation abschmelzen.
15. V2 öffnen, 20 min im Hochvakuum 10^{-5} mbar pumpen.
16. A5 auf 77 K kühlen, V2 schließen.
17. A4 mit 220 K Aceton/ CO_2 Mischung wärmen.
18. 1. Fraktion der 3. Destillation in A5 auffangen, abschmelzen.
19. A6 auf 77 K kühlen; 2. und 3. Fraktion der 3. Destillation in A6 auffangen.
20. A4 auf 77 K kühlen und mit 4. Fraktion der 3. Destillation abschmelzen.

21. V2 öffnen, 20 min im Hochvakuum 10^{-5} mbar pumpen.
22. V2 schließen und in A6 230 K (entspricht ca. 120 Torr SO_2 GGW-Druck) mit entsprechender Aceton/ CO_2 Mischung einstellen.
23. Ampullen abschmelzen.
24. A6 auf 77 K kühlen und abschmelzen.
25. V2 öffnen, KF1 aufwärmen, abpumpen.
26. KF3 bei 77 K absprenge (hinter V3), eine Seite zuschmelzen, im Dewar erwärmen lassen und entweichendes SO_2 in H_2O leiten, neutralisieren.
27. Abgeschmolzene Destillationskolben A1 - A6 mit LN_2 einkühlen, öffnen, über Schlauch das beim Erwärmen entweichende Gas in H_2O leiten, neutralisieren.

H_2O -Anteil in SO_2 nach einmaliger Destillation bei 200 K

Nach Honig und Hook ⁹⁶⁾ betragen die Dampfdrucke bei 200 K:

$$p_0 \text{H}_2\text{O} = 1,6 \times 10^{-3} \text{ mbar}$$

$$p_0 \text{SO}_2 = 2 \times 10^{-1} \text{ mbar}$$

Ausgehend von dem H_2O -Anteil von 500 ppm beträgt bei Gültigkeit des Raoult'schen Gesetzes der H_2O -Anteil nach einmaliger Destillation 0,04 ppm. Die massenspektroskopische Analyse von durch dreimalige Tieftemperaturdestillation gereinigtem SO_2 ergab ein konstantes Verhältnis von $p_{\text{H}_2\text{O}} / p_{\text{SO}_2}$, unabhängig davon, ob destilliertes oder nicht gereinigtes SO_2 eingesetzt wurde, von ca. 1 : 100.

Bei Verwendung von SO_2 als Adsorptiv ist es notwendig gut ausgeheizte Metalloberflächen zu benutzen, um die Verdrängungsreaktion von Restgasbestandteilen durch SO_2 so niedrig wie möglich zu halten.

Die Analyse des gereinigten SO_2 wurde bei laufender Pumpe ausgeführt, um die verdrängten Restgasbestandteile, die diese verfälschen, abzupumpen. In Abb. 80 ist das QMS Spektrum vor und nach Zugabe von SO_2 zu einer mit SO_2 gesättigten Edelstahlapparatur dargestellt. Spektrum a wurde bei 7×10^{-10} mbar Gesamtdruck, Spektrum b bei 2×10^{-9} mbar Gesamtdruck aufgenommen. Tanktemperatur und Probentemperatur waren ca. 220 K. Ein Vergleich der beiden Spektren zeigt, daß keine Zunahme, eher eine Abnahme des H_2O -Partialdruckes $\leq 10^{-11}$ mbar erfolgte.

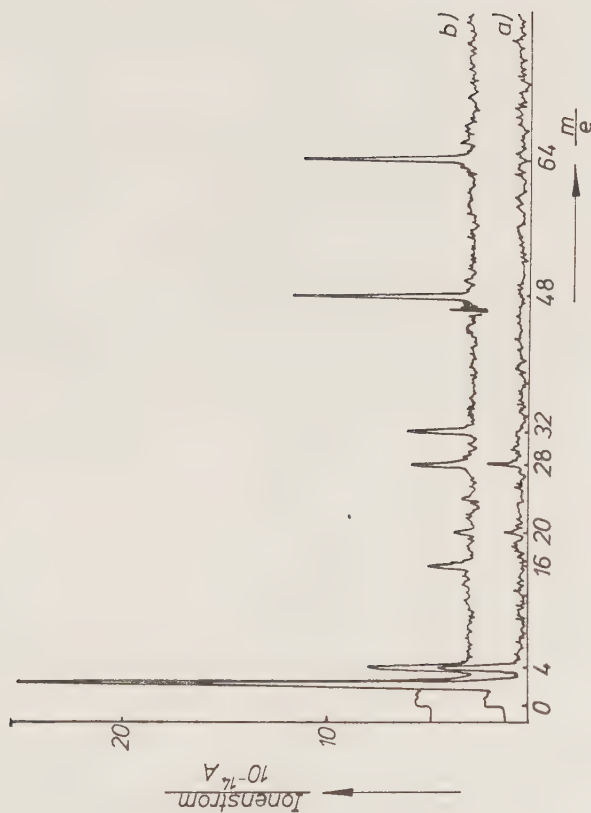


Abb. 80: QMS Spektrum vor und nach SO_2 -Einlaß. Spektrum a: $p_{\text{IM}} = 7 \times 10^{-10}$ mbar; b: $p_{\text{IM}} = 2 \times 10^{-9}$ mbar
 SO_2 gesättigte Edelstahlapparatur 300 K; Ionengetterpumpe in Betrieb

SO₂-Massenspektroskopie in Metallapparaturen unter UHV

Durch Zugabe von SO₂ verändert sich das Restgas der UHV-Edelstahlapparatur um vermehrte H₂O, CO und CO₂ Anteile. Zur Erfassung dieser Verdrängung wurde die Entgasung der Metallapparatur über 35 Minuten jeweils vor und nach SO₂ Zugabe verfolgt. Im Abstand von 100 Sekunden wurden QMS Spektren angefertigt und so die Restgaszusammensetzung als Funktion der Zeit nach schliessen des Eckventils verfolgt.

Nach Zugabe von 1800 Langmuir SO₂ zu der 300 K warmen Edelstahlapparatur von 3×10^{-9} mbar Gesamtdruck ergibt sich nach 26 Minuten eine Zunahme von $p_{\text{CO}} = 2,7 \times 10^{-6}$ mbar, $p_{\text{CO}_2} = 4,5 \times 10^{-8}$ mbar und $p_{\text{H}_2\text{O}} = 4,2 \times 10^{-9}$ mbar und $p_{\text{SO}_2} = 4,9 \times 10^{-9}$ mbar². Die Abdampfanteile ohne SO₂ Zugabe nach 26 Minuten sind davon abgezogen. Das Restgasmassenspektrum nach SO₂ Zugabe bei statischen Verhältnissen, läßt demnach keinen unmittelbaren Rückschluß auf die Zusammensetzung des Adsorptivs zu. Eine Analyse von einzusetzenden SO₂ ist also bei laufender Pumpe auszuführen, obwohl dies bei einer Aufnahmedauer von 100 Sekunden zu einer Verfälschung der Fragmentierung durch Abpumpen führen kann.

Tabellarischer Lebenslauf

Name:	<u>Ingo Karlheinz Hussla</u>
geboren:	9.9.1948 in Nürnberg
Eltern:	Guido Hussla, Toningenieur, gest. 1964 Hertha Schmitz, Hausfrau
Familienstand:	Verheiratet, ein Sohn 10 Jahre alt
Schulen:	1954 - 1958 Volksschule in Nürnberg 1958 - 1965 Oberrealschule in Nürnberg, Abschluß Mittlere Reife
Praktikum:	1965 - 1967 Fa. Lessing, Fa. für Elektrokohle KG, Nürnberg
Fachhochschul- studium:	1967 - 1971 Ohm-Polytechnikum Nürnberg, jetzt Fachhochschule Nürnberg, Abschluß Ing. grad., Fachrichtung Chemieingenieur
Berufstätigkeit	1971 Bayerische Milchversorgung Nürnberg
Chemiestudium	1971 Immatrikulation Friedrich-Alexander- Universität Erlangen-Nürnberg November 1975 Vordiplomprüfung Juli 1977 mündliche Diplomprüfung 1.8.1977 - 15.4.1978 Diplomarbeit am Institut für Phys. und Theor. Chemie unter Anleitung von Prof. Dr. J. Heidberg, Thema: IR-Kryospektro- skopie an Adsorptionssystemen unter Ultrahoch- vakuum: CO-NaCl
Dissertation:	Seit 15.4.1978 am Institut für Phys. und Theor. Chemie unter Anleitung von Prof. Dr. J. Heidberg
Hochschultätigkeit:	Seit Juni 1978 Verwalter einer wissenschaftlichen Assistentenstelle



D. GRÄBNER
DISSERTATIONS- U. OFFSETDRUCKEREI

Gotenstraße 3
8802 Altendorf bei Bamberg
Telefon: 09545 / 8791